

ZEITSCHRIFT FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

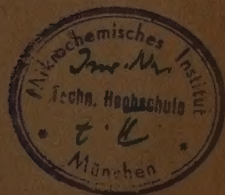
HERAUSGEGEBEN VON

R. FRESENIUS

126. BAND

VIERTES HEFT

MIT 3 ABBILDUNGEN IM TEXT



MÜNCHEN
VERLAG VON J. F. BERGMANN

1943

Z. anal.
Chem.

Die „Zeitschrift für analytische Chemie“

bringt als „Originalabhandlungen“ selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie. Arbeiten, die an anderer Stelle in deutscher Sprache veröffentlicht werden, können nicht zum Abdruck gelangen. Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie“ enthält, meist in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie. Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

*Zeitschrift für analytische Chemie, Wiesbaden,
Kapellenstraße 11/15.*

Für Originalarbeiten wird ein Unkostensatz von RM 32.— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als $1\frac{1}{2}$ Druckbogen für einen Beitrag vergütet. Außerdem werden 25 Sonderabdrücke ohne Berechnung geliefert. Weitere 75 Exemplare werden, falls bei Rücksendung der 1. Korrektur bestellt, gegen eine angemessene Entschädigung geliefert. Darüber hinaus gewünschte Exemplare müssen zum Bognennettopreise berechnet werden.

Die Zeitschrift wird in zwanglos erscheinenden Heften ausgegeben, deren 12 einen Band bilden. Der Preis des Bandes beträgt RM 24.—, das Einzelheft kostet RM 2.40. Anfragen, die sich auf den Bezug der Zeitschrift oder einzelner Nummern, auf Anzeigen und Zahlungen beziehen, sind zu richten an den

Verlag der Zeitschrift für analytische Chemie, Berlin W 9, Linkstr. 22/24.

Band 126

Inhaltsverzeichnis

Heft 4

Originalabhandlungen

	Seite
Grote, Fr., Die adsorptiven Eigenschaften des Bleichromats und ihre Auswirkung auf die analytische Bestimmung des Bleis als Bleichromat (mit 1 Abbildung)	129
Strebinger, R., Ein Brenner für mikrochemisches Arbeiten (mit 1 Abbildung)	133
Egriwe, E., Reaktionen und Reagenzien zum Nachweis organischer Verbindungen VI	134
Kocsis, E. A., Zádor, Gy. und Kallós, J. F., Lumineszenz-Titrationen. I. Über Titration von Silber-Ionen und mit Silbernitrat	138

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Literatur (H. Mohler. C. Weygand)	147
Atomgewichte (Atomgewichtskommission der Internationalen Union für Chemie. G. E. Valley)	148
Elektrische Apparate (G. Déchéne. R. L. Garman und M. E. Droz. G. W. Josten) [mit 1 Abbildung]	149

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Stahl und Eisen (Ju. I. Ussatenko und Ju. S. Ljalikow. P. I. Schportenko und W. F. Garan. G. Thanheiser und P. Dickens. F. Willems. Hubert Kempf und K. Abresch).	149
---	-----

Fortsetzung III. Umschlagseite



Die adsorptiven Eigenschaften des Bleichromats und ihre Auswirkung auf die analytische Bestimmung des Bleis als Bleichromat.

Von

Friedrich Grote, V. D. Ch.

[Eingegangen am 2. April 1943.]

Die unsymmetrischen Kraftverhältnisse an Grenzflächen bewirken, daß sich hier vielfach Stoffe, die in einer der beiden Nachbarchasen gelöst enthalten sind, bevorzugt ansammeln, während andere wiederum die Grenzzone meiden oder aus ihr verdrängt werden. Diese Erscheinung nennt man Adsorption, und zwar positive oder negative, je nachdem eine Anreicherung oder Verarmung an dem betrachteten Stoff erfolgt. Die Gründe dieser Erscheinung sind vielfach leicht verständlich. Sowohl in der Technik als auch in der Analyse findet diese Erscheinung weitgehend Anwendung. Mit den adsorptiven Eigenschaften des Bleichromats haben sich bereits I. M. Kolthoff und F. T. Eggertsen¹⁾ eingehend befaßt.

In der analytischen Chemie wurde diese Eigenschaft des Bleichromats erst in allerletzter Zeit berücksichtigt, und zwar deshalb, weil einerseits die Anwendung des Chromatverfahrens zur Bleibestimmung weitgehende Verbreitung gefunden hatte und andererseits die Genauigkeit von der Verwendung eines empirischen Faktors abhängig ist.

Dies war auch der Grund, warum man dieses sonst allseitig geschätzte Verfahren als Schiedsverfahren ablehnte. Der Chemiker-Fachauschuß der Gesellschaft „Metall und Erz“ befaßte sich in einer Gemeinschaftsarbeit²⁾ mit der Ermittlung des empirischen Faktorö zum Zwecke der Einführung dieser Methode als Schiedsverfahren. Beim ersten Versuch wurden drei Einwagen von je 1 g Reinblei in Salpetersäure gelöst und die Lösungen mit Schwefelsäure abgeraucht. Das nun vorliegende Bleisulfat löste man, ohne zu filtrieren, in 30 ccm Ammoniumacetatlösung in der Wärme. Sodann wurde auf 500 ccm verdünnt, zum Sieden erhitzt und mit 30 ccm einer heißen 5%igen Kaliumdichromatlösung gefällt. Die Fällungsdauer betrug etwa $\frac{1}{2}$ Min. Nach $\frac{1}{4}$ stündigem Sieden ließ man über Nacht absitzen. Anschließend erfolgte die Filtration. Gewaschen wurde

¹⁾ Journ. Americ. Chem. Soc. 62, 2125 (1940). — ²⁾ Metall und Erz 37, 207 (1940).

4mal mit heißem Wasser. Die Trocknung erfolgte 1 Stde. bei 200° C. Ein längeres Trocknen blieb ohne wesentlichen Einfluß auf die Auswaage. Der zweite Versuch wurde ähnlich durchgeführt, nur daß man hierbei kurz vor der Fällung 5 *ccm* Essigsäure zugab und die Fällungsdauer auf 5 Min. ausdehnte.

Hierbei ermittelte man den empirischen Faktor mit 0,6401 und stellte zusammenfassend fest, daß bei der Chromatmethode weder das Volumen der Flüssigkeit, noch die Geschwindigkeit der Chromatzugabe, noch die Menge und Konzentration der Chromatlösung und auch nicht die Temperatur von wesentlichem Einfluß sind.

Die meinen Untersuchungen zugrunde liegenden Bedingungen waren folgende:

Als Fällungsreagens wurde eine essigsäure 0,5 n-Kaliumdichromatlösung verwendet, von der das Doppelte der erforderlichen Fällungsmenge hinzugegeben wurde. Die Fällung erfolgte in siedender essigsaurer Bleiacetatlösung. Das Sieden wurde nach der Fällung noch 10 Min. fortgesetzt. Nach 2stündigem Stehenlassen erfolgte die Filtration unter Verwendung eines Glasfiliertiegels 1 G 4. Gewaschen wurde 6mal mit heißem destillierten Wasser. Die Trocknung erfolgte 1 Stde. bei 105° und 2 Stdn. bei 160° C. Ein längeres Trocknen blieb auch hier ohne Einfluß auf die Auswaage. Der hierbei ermittelte Faktor betrug 0,6378.

Einer Mitteilung der Chemischen Abteilung des staatlichen Ungarischen Hygienischen Institutes Budapest¹⁾ zufolge wurden dort ähnliche Versuche durchgeführt. Das Bleisulfat wurde dort in einer heißen 15%igen Ammoniumacetatlösung, die mit Eisessig angesäuert war, gelöst und siedend mit einer 10%igen Kaliumchromatlösung gefällt. Gewaschen wurde mit heißem, ammoniumacetathaltigem Wasser. Getrocknet wurde 2 Stdn. bei 140°. Hierbei wurde ein im Verhältnis zu den anderen empirischen Faktoren 0,6401, 0,6378 besonders niedriger Faktor 0,6341 ermittelt. Meines Erachtens dürfte die Ursache dieses außergewöhnlich niedrigen Faktors in der Verwendung von Kaliumchromat als Fällungsflüssigkeit zu suchen sein.

Trotz wechselnder Versuchsbedingungen blieb aber auch hier das Verhältnis von gefundener Menge zur vorhandenen Menge konstant.

Auf Grund dieser von vielen verschiedenen Chemikern durchgeführten Versuche war es naheliegend, die Adsorptionsfähigkeit des Bleichromatniederschlages vom analytischen Standpunkt aus zu untersuchen, um somit eine endgültige Klärung in dieser Angelegenheit herbeizuführen. Die Versuche wurden wie folgt durchgeführt:

Reines Blei wurde in Salpetersäure gelöst und die Lösung mit Schwefelsäure zur Trockne geraucht. Der Trockenrückstand wurde in 100 *ccm*

¹⁾ G. Vastagh, diese Ztschrft. 123, 279 (1942).

3%iger Schwefelsäure aufgeköcht. Nach dem Absitzen und Erkalten wurde durch einen Gooch tiegel filtriert; dieser wurde bei 105° getrocknet und schließlich 3 Stdn. bei 400° C geglüht. Das auf diesem Wege erhaltene Bleisulfat genügt allen analytischen Ansprüchen.

Hiervon wurden nun zehn verschiedene Einwägen in heißer essigsaurer Ammoniumacetatlösung gelöst und die Lösungen nach dem Verdünnen im siedenden Zustand mit einer 0,5 n-Kaliumdichromatlösung gefällt. Die Zugabe des Reagenses erfolgte in einem Guß. Nach $\frac{1}{4}$ stündigem Sieden erfolgte ein Absitzenlassen von 3 Stdn. Anschließend erfolgte die Filtration durch einen Glasfiltertiegel 1 G 4. Gewaschen wurde 6mal mit heißem destillierten Wasser. Dann wurde 1 Stde. bei 105° und 2 Stdn. bei 160° C getrocknet. Die Erhöhung der Temperatur auf 200° C und das Verlängern der Trockendauer blieben ohne Einfluß auf die zuerst ermittelte Auswage.

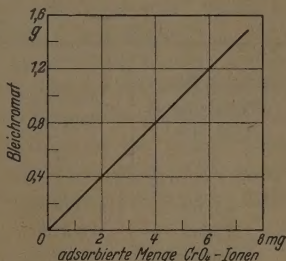


Abb. 24.

Die Tabelle I zeigt die erhaltenen Resultate:

Tabelle I.

Einwage PbSO_4 entsprechend Blei (Pb) <i>g</i>	Auswage PbCrO_4 <i>g</i>	Pb <i>g</i>	Differenz <i>g</i>	Entspricht einer Adsorption von PbCrO_4 <i>mg</i>
0,1000	0,1567	0,1005	0,0005	0,7
0,2000	0,3135	0,2010	0,0010	1,6
0,3000	0,4705	0,3016	0,0016	2,5
0,4000	0,6272	0,4021	0,0021	3,3
0,5000	0,7840	0,5026	0,0026	4,1
0,6000	0,9409	0,6032	0,0032	5,0
0,7000	1,0975	0,7036	0,0036	5,6
0,8000	1,2543	0,8041	0,0041	6,4
0,9000	1,4112	0,9047	0,0047	7,3
1,000	1,5675	1,0050	0,0050	7,8

Aus der Zahlentafel geht eindeutig die gleichmäßige Adsorption von CrO_4 -Ionen an die gebildete Verbindung PbCrO_4 hervor, und zwar erfolgt gleichzeitig mit der vermehrten Bildung von PbCrO_4 auch eine gleichmäßig steigende Adsorption von CrO_4 -Ionen.

Aus der graphischen Darstellung (Abb. 24) ist diese Erscheinung besonders deutlich zu erkennen.

Ein zweiter Versuch wurde ähnlich durchgeführt, nur erfolgte die Zugabe des Fällungsmittels in einem dünnen Strahl. Die Dauer der Fällung betrug 5 Min. Als Ausgangsmaterial diente ein sulfidisches Bleierz, das nach der Sulfatmethode untersucht war und von verschiedenen Laboratorien übereinstimmend bewertet wurde. Die Ergebnisse sind in Tabelle II zusammengestellt.

Tabelle II.

Einwage Bleierz entsprechend Blei (Pb) <i>g</i>	Auswage PbCrO ₄ <i>g</i>	Entprechend Pb <i>g</i>	Differenz <i>g</i>	Entspricht einer Adsorption von PbCrO ₄ <i>mg</i>
0,1000	0,1570	0,1006	0,0006	0,9
0,2000	0,3136	0,2010	0,0010	1,6
0,3000	0,4708	0,3017	0,0017	2,7
0,4000	0,6272	0,4021	0,0021	3,3
0,5000	0,7838	0,5025	0,0025	3,9
0,6000	0,9407	0,6031	0,0031	4,8
0,7000	1,0977	0,7037	0,0037	5,8
0,8000	1,2540	0,8039	0,0039	6,1
0,9000	1,4110	0,9045	0,0045	7,0
1,0000	1,5677	1,0051	0,0051	8,0

Auch der zweite Versuch zeigt ein gleiches anteilmäßiges Ansteigen der Adsorption.

Als logische Folgerung kann man nun diese gleichmäßige Adsorption als Fehlerquelle bei der Bleibestimmung nach dem Chromatverfahren ausschalten, indem man einen empirischen Faktor zur Berechnung des Bleigehaltes einsetzt. Dieser Faktor beträgt 0,6378 gegenüber einem theoretischen Faktor von 0,6411.

Zusammenfassung.

In dieser Arbeit wurde nachgewiesen, daß die Fehlerquelle bei der Bleibestimmung nach dem Chromatverfahren in der Adsorption von CrO₄-Ionen zu suchen ist. Die Versuche zeigten, daß es sich um eine positive, anteilmäßige, gleichbleibende Adsorption von CrO₄-Ionen an Bleichromat handelt, die aber bei Anwendung des empirischen Faktors 0,6378 als Fehlerquelle ausgeschaltet ist.

Ein Brenner für mikrochemisches Arbeiten.

Von

R. Strebinger, Wien.

[Eingegangen am 6. April 1943.]

An dem von mir seinerzeit¹⁾ beschriebenen „Mikrobrenner“ habe ich, gestützt auf langjährige praktische Erprobung, eine Reihe von Verbesserungen angebracht, die nachstehend beschrieben werden sollen. Dieser „Mikrobrenner“ (Abb. 25), der sowohl als einflammiger Brenner bei Verwendung der Brennerdüse M als auch als Flammenkranz-Brenner bei Verwendung der Brennerdüse FK zu gebrauchen ist, je nachdem der Hahn H_1 horizontal oder vertikal steht, gestattet noch, Leuchtgasflämmchen von der Größe des Kopfes einer Stecknadel mittlerer Größe zu erreichen. Der Übergang von der einfachen Mikroflamme zur Mikrokranzflamme oder umgekehrt geschieht jeweils nur durch einfache Drehung des Hahnes H_1 , ohne das Leuchtgas neu anzünden zu müssen. Um ein Erwärmen des Brenners bei längerer Benutzungsdauer hintanzuhalten, ist die Brennerspitze mit den beiden Düsen M und FK aus Speckstein gefertigt. Um sie bei Nichtgebrauch des „Mikrobrenners“ vor Verstaubung und Bruch zu schützen, ist die Brennerspitze mit einer aufgeschraubten Schutzkappe S versehen, die in ihrem Inneren noch

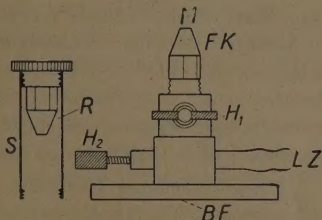


Abb. 25.

- LZ Leuchtgaszufuhr
- BF Brennerfuß
- H_1 Umstellhahn von Mikroflamme zur Mikrokranzflamme
- H_2 Schraubhahn zur Regelung der Leuchtgaszufuhr
- S Schutzkappe
- R Reserve-Brennerspitze
- M Düse der Mikroflamme
- FK Flammenkranzdüse.

eine Reserve-Brennerspitze R eingeschraubt besitzt. Im hohl gearbeiteten Boden des Brennerfußes BF ist ein flacher Schraubenschlüssel angebracht, mit dessen Hilfe das Auswechseln einer schadhaft gewordenen Brennerspitze in wenigen Minuten vorgenommen werden kann. Der Schraubhahn H_2 dient zur beliebigen Drosselung des bei der Leuchtgaszufuhr LZ einströmenden Leuchtgases.

Der hier beschriebene Mikrobrenner²⁾ hat sich nicht nur bei den verschiedensten mikroanalytischen Arbeiten als überaus zweckmäßig bewährt, sondern leistet darüber hinaus auch in der Makroanalyse beim Abrauchen eines Niederschlages mit Säuren, besonders beim Verjagen

¹⁾ Mikrochemie 4, 14 (1926); vgl. diese Ztschrift. 77, 59 (1929). —

²⁾ Mikrobrenner nach R. Strebinger, DRGM 1525152 ist zu beziehen durch W. H. Rohrbeck, Wien V, Wehrgasse 18.

der Flußsäure bei der Kieselsäurebestimmung, ausgezeichnete Dienste. Zu diesem Zweck stellt man den Tiegel mit dem abzurrauchenden Inhalt ungefähr 3—5 cm über die Kranzflamme des Brenners, wodurch ohne Gefahr eines Verspritzens schon in ganz kurzer Zeit die Säuren weggeraucht sind.

Reaktionen und Reagenzien zum Nachweis organischer Verbindungen VI¹⁾.

Von

Edwin Eegriwe.

[Eingegangen am 1. April 1943.]

Pyrogallol.

Wie beim Nachweis von Brenzcatechin und Hydrochinon bereits ausgeführt wurde²⁾, diene hierbei als Reagens Phloroglucin. Führt man die Reaktion statt in natronalkalischer in ammoniakalischer Lösung aus, so läßt sie sich auch für den Nachweis von Pyrogallol verwenden. Während Brenzcatechin und Hydrochinon hierbei die gleichen Färbungen wie früher geben, ersteres eine blaugrüne, letzteres eine gelbrote, tritt mit Pyrogallol eine violettorange bis violettrotliche Färbung auf.

Phenol gibt keine Reaktion. Resorcin färbt sich gelb, olivgelb, Orcin hellorange-gelblich, Oxyhydrochinon graubraun, olivbraun, α -Naphthol bläulichviolett, β -Naphthol schwach violettfarben, 1,3-Dioxynaphthalin rotgelb, 1,8-Dioxynaphthalin graufarben, 2,6-Dioxynaphthalin gelb bis orange-gelblich, Protocatechusäure gelb, olivgrün, grün, 2, 3, 4-Trioxycbenzoessäure olivgrün, braunoliv. 2,3- und 2,7-Dioxynaphthalin, Vanillin, Veratrumaldehyd, Salicylsäure und Chinasäure zeigen keine Reaktion. Gallussäure gibt die gleiche orangerötliche Färbung, wie sie von Ammoniak allein hervorgerufen wird.

Zur Ausführung des Nachweises gibt man zu 1 Tropfen der zu prüfenden wäßrigen Lösung je 1 Tropfen frisch hergestellter Phloroglucinlösung (0,05 g Phloroglucin, gelöst in 25 ccm Wasser) und konz. Ammoniaklösung. Mit 10 γ Pyrogallol in 1 Tropfen tritt anfangs Gelb-, dann Orangeviolett- bis Violettrotfärbung auf, mit 1 γ Pyrogallol nach anfänglicher Gelbfärbung in etwa $\frac{1}{2}$ Min. ein violettstichiges Rosa. Die gleiche Reaktion läßt sich noch mit 0,5 γ Pyrogallol in 1 Tropfen (0,04 ccm) Lösung beobachten. Das Flüssigkeitsvolumen nach beendeter Reaktion beträgt etwa 0,2 ccm.

¹⁾ I. Mitteilung: Diese Ztschrft. 89, 121 (1932); II. Mitteilung: Diese Ztschrft. 95, 323 (1933); III. Mitteilung: Diese Ztschrft. 100, 31 (1935); IV. Mitteilung: Diese Ztschrft. 110, 22 (1937); V. Mitteilung: Diese Ztschrft. 125, 241 (1943). — ²⁾ Diese Ztschrft. 125, 241 (1943).

Oxyhydrochinon.

Oxyhydrochinon gibt mit p-Phthalaldehyd und konz. Schwefelsäure ein Kondensationsprodukt, das, mit Wasser verdünnt und alkalisch gemacht, eine Violettfärbung aufweist. Die Reaktion kann zum Nachweis von Oxyhydrochinon verwendet werden, da nach Prüfung einer Reihe von Phenolen nur mit diesem die Reaktion erhalten wurde. Phenol und Orcin geben keine Reaktion, Thymol schwache Gelbfärbung, Brenzcatechin färbt sich olivbräunlich, Resorcin orangefarben, Hydrochinon bräunlich, Pyrogallol bräunlichgelb, Phloroglucin gibt orangegelbliche Trübung. p-Oxybenzoesäure, α - und β -Resorcylsäure zeigen keine Reaktion. Chinasäure färbt sich gelb, Gallussäure olivgrün, Gerbsäure bräunlichgelb, 3, 4-Dioxyzimtsäure olivbräunlich, Protocatechusäure und Pyrogallolcarbonsäure intensiv gelb, 2, 4, 6-Trioxybenzoesäure gibt orangefarbene Trübung.

Zur Ausführung der Reaktion gibt man zu 1 Tropfen der zu prüfenden wäßrigen Lösung etwas festen p-Phthalaldehyd¹⁾, hierauf 0,5 *ccm* konz. Schwefelsäure (D 1,84), erwärmt ein wenig, kühlt ab, verdünnt mit Wasser und neutralisiert unter Abkühlung mit Natronlauge.

Mit 1 Tropfen einer wäßrigen Oxyhydrochinonlösung, welche in 0,047 *ccm* 5 γ Oxyhydrochinon enthielt, konnte noch eine violette bis violettrosa Färbung beobachtet werden. Das Flüssigkeitsvolumen beträgt nach beendeter Reaktion etwa 7 *ccm*.

Phloroglucin.

Die Anwesenheit von Phloroglucin kann gekennzeichnet werden durch das Auftreten einer orangerosa bis orangeroten Färbung, welche mit 2-Oxy-5-methoxybenzaldehyd¹⁾ in Gegenwart konz. Salzsäure erhalten wird.

Resorcin gibt keine Reaktion. Orcin zeigt in kleinen Mengen orangegelbe, in größeren gelbrote Färbung. Phenol, Brenzcatechin, Hydrochinon, Pyrogallol, Oxyhydrochinon, α - und β -Naphthol, 1,3-, 1,4-, 1,5-, 1,8-, 2,3-, 2,6- und 2,7-Dioxynaphthalin, α -Resorcylsäure geben keine Reaktion. 2,4,6-Trioxybenzaldehyd gibt anfangs keine Reaktion, dann allmählich Hellorangegelbfärbung. 2,4,6-Trioxybenzoesäure gibt anfangs keine Reaktion, beim Stehen allmählich zunehmende Orangerotfärbung.

Zur Ausführung der Reaktion gibt man zu 1 Tropfen der zu prüfenden wäßrigen Lösung eine geringe Menge vom flüssigen Reagens¹⁾ und 1 *ccm* konz. Salzsäure (D 1,19).

Noch mit 1 γ Phloroglucin in 1 Tropfen (0,04 *ccm*) Lösung konnte eine helle Orangerosafärbung im Laufe von 5—8 Min. beobachtet werden.

¹⁾ Bezogen von der Firma Dr. Fraenkel und Dr. Landau, Berlin.

Aceton.

Zum Nachweis von Aceton läßt sich Guajakoldialdehyd ($\text{CHO}:\text{CHO}:\text{OH}:\text{OCH}_3 = 1:3:4:5$) verwenden, mit welchem es in stark alkalischer Lösung ein orange bis orangerot gefärbtes Kondensationsprodukt bildet.

Mit Methyläthylketon entsteht eine gelbe bis bräunlichgelbe Färbung bzw. Fällung, mit Diäthylketon Gelbfärbung oder ein gelber Niederschlag. Äthylphenylketon, Benzophenon, Benzoylketon, Dibenzylketon geben keine Reaktion. Acetophenon und Methyl- α -naphthylketon bilden gelbrot bis braunrot gefärbte Reaktionsprodukte. Formaldehyd, Acetaldehyd, Chloralhydrat, Methylalkohol, Äthylalkohol zeigen keine Reaktion.

Zum Nachweis von Aceton gibt man zu 1 Tropfen der zu prüfenden wäßrigen Lösung 2—3 Tropfen Wasser, ein wenig vom festen Reagens¹⁾ und nach und nach bis zum Auftreten der Reaktion zur ständig in Bewegung gehaltenen Flüssigkeit Kaliumhydroxyd in Plätzchenform. Das Reagens selbst löst sich in Alkalilösung mit hellgelber Farbe und zeigt, wenn die Konzentration der letzteren genügend groß geworden, eine gelblichweiße Niederschlagsbildung. Ist Aceton vorhanden, so geht die anfänglich eingetretene Gelbfärbung in Orange- bis Orangerottfärbung über.

Mit 1 Tropfen Lösung, der 1 γ Aceton enthält, entsteht noch eine Orangefärbung und ein orangerötlicher Niederschlag. Mit 0,2 γ Aceton in 0,04 *ccm* Lösung tritt noch eine schwache Orangefärbung der Flüssigkeit und ein orangefarbener Niederschlag auf. Das Volumen des Reaktionsgemisches beträgt nach beendeter Reaktion etwa 0,75 *ccm*.

Essigsäure.

Der soeben beschriebene Acetonnachweis kann als Grundlage für den Nachweis von Essigsäure dienen, wenn diese in Form ihres Natriumsalzes vorliegt, das beim Erhitzen unter Bildung von Aceton zersetzt wird.

Um den Nachweis möglichst empfindlich zu gestalten, wird die Probe im geschlossenen Raum erhitzt und das gebildete Aceton in wenig Wasser aufgenommen. In einfachster Ausführungsform wird zu diesem Zweck die feste Probe in ein Jenaer Fiolaxreagensgläschen (130 $\times$ 14 *mm*) gebracht, das mit einem Gummistopfen verschlossen wird, durch dessen Mitte ein Ableitungsrohr (äußerer Durchmesser 5 *mm*) führt, dessen Ende aus dem unteren Teil des Stopfens ein wenig herausragt, dann durch den Korken nach oben führend (etwa 3 *cm* lang) unter rechtem Winkel abbiegend, 4—5 *cm* horizontal und auf eine Länge von 18—19 *cm* unter einem Winkel von 100° schräg nach unten verläuft und bis an den Boden eines offen gehaltenen zweiten Reagensgläschens führt, das mit 0,5 *ccm* Wasser beschickt ist.

¹⁾ Bezogen von der Firma Dr. Fraenkel und Dr. Landau, Berlin.

Zunächst erwärmt man etwas die Außenwände des Röhrchens mit der Probe, um, nach Entfernung eines Teiles der Luft, beim Abkühlen das im zweiten Reagensglas befindliche Wasser in das Verbindungsrohr anzusaugen. Darauf erhitzt man die Probe selbst über kleiner Flamme bis zum Zersetzen und darüber hinaus Boden und Wände des Röhrchens so weit, daß die in das zweite Reagensglas zurückgedrängte Wassermenge nach Unterbrechung des Erhitzens und Abkühlens nun so weit angesaugt wird, daß sie zum größten Teil in das erste Reagensgläschen hinübertropft. Mit dem übergegangenen Flüssigkeitsanteil wird durch vorsichtiges Hin- und Herneigen des noch geschlossen gehaltenen Entwicklungsröhrchens — unter Vermeidung einer Benetzung des Gummistopfens — die Absorption des gebildeten Acetons vervollständigt. Nach Entfernung des Ableitungsrohres werden sämtliche Flüssigkeitsanteile aus beiden Reagensgläsern und Ableitungsrohr (hier durch Ausblasen) in einem der Gläschen vereinigt, und nach Zugabe von Reagens und festem Kaliumhydroxyd wird der Nachweis von Aceton geführt.

Auf diese Weise konnten etwa 6 γ Essigsäure, entsprechend der Menge eines Kryställchens Natriumacetat von annähernd 13,4 γ Gewicht, nachgewiesen werden. Das Volumen des Reaktionsgemisches nach beendeter Nachweisreaktion betrug etwa 0,75 *ccm*.

Die gleichzeitige Anwesenheit anderer niedrigerer oder höherer Homologen dieser Säurereihe kann sich für den Nachweis von Essigsäure störend auswirken. In Gegenwart von Formiaten kann es zur Bildung von Acetaldehyd kommen, während durch Propionate oder Salze höherer homologer Säuren die Möglichkeit zur Bildung gemischter Ketone gegeben ist. In beiden Fällen kann daher die Bildung von Aceton unterbleiben.

Isopropylalkohol.

Durch Oxydation von Isopropylalkohol läßt sich dieser in Aceton überführen, welches dann mit Guajakoldialdehyd nachgewiesen werden kann. Zum Nachweis erwärmt man im Reagensglas 1 Tropfen der zu prüfenden wäßrigen Lösung nach Zugabe von 1—2 Tropfen Wasser und einem Kryställchen Ammoniumpersulfat für kurze Augenblicke einige Male über einer kleinen Flamme. Hierauf gibt man etwas Reagens, sodann ein Plätzchen Kaliumhydroxyd hinzu und führt die Reaktion, wie beim Nachweis von Aceton beschrieben, aus. Die Menge des Oxydationsmittels muß möglichst klein gehalten werden, da ein Überschuß desselben das nachfolgend hinzuzufügende Reagens oxydieren und somit den Nachweis verhindern kann.

Die Reaktion tritt noch mit 5 γ Isopropylalkohol in 1 Tropfen (0,04 *ccm*) Lösung durch Auftreten einer Hellorangefärbung oder mit 3 γ Isopropylalkohol durch Orangegelbfärbung ein. Das Volumen des halbflüssigen Reaktionsgemisches nach Beendigung des Nachweises beträgt etwa 0,2 *ccm*.

Diphenylcarbinol, Methylacetylcarbinol, Furoin, Benzoin, Propylen-glykol geben keine Reaktion.

Oxalsäure.

Geht man zum Nachweis von Oxalsäure, wie früher angegeben¹⁾, vom Calciumoxalatniederschlag aus, der im Gange der Analyse aus neutraler Lösung durch Gipswasser erhalten, auf dem Filter ausgewaschen und in verdünnter Schwefelsäure gelöst worden ist, so kann Oxalsäure auch durch folgende neue und empfindliche Reaktion identifiziert werden.

Zu 1 Tropfen der Lösung im Reagensglas gibt man etwas Magnesiumpulver²⁾ und nach dessen Auflösung etwas Brenzcatechin und 3 *ccm* Schwefelsäure (D 1,84) hinzu. Dann erhitzt man über kleiner Flamme unter wiederholtem Umschwenken langsam auf 110—120°. Eine violettstichige Rotfärbung zeigt die Anwesenheit von Oxalsäure an.

Mit 3 γ Oxalsäure (wasserfrei) in 1 Tropfen (0,04 *ccm*) Lösung tritt noch Rosafärbung, mit 1 γ in 1 Tropfen (0,04 *ccm*) Orangefärbung auf. Eine Vergleichslösung gibt eine schwache und reine Hellgelbfärbung.

Posen, den 30. März 1943.

Luminescenz-Titrationen. I.

Über Titration von Silber-Ionen und mit Silbernitrat.

Von

E. A. Kocsis, Gy. Zádor und J. F. Kallós.

Mitteilung aus dem Institut für allgemeine und anorganische Chemie der Universität Szeged, Ungarn (Vorstand: Prof. Dr. A. v. Kiss).

[Eingegangen am 30. Januar 1943.]

Zu den von K. Fajans (1)*) und von K. Jellinek und J. Czerwinski (2) eingeführten Titrationen mit Adsorptionsindikatoren bzw. hydrolytischen Fällungstitrationen bei Tageslicht benutzen wir bestimmte geeignete Farbstoffe. Da der Farbwechsel dieser Indikatoren bei der Titration farbiger Lösungen nicht genau zu beobachten ist, so können nur farblose oder schwach gefärbte Lösungen in Betracht kommen. Die meisten Fälle dieser möglichen Titrationen waren bereits früher bearbeitet, neuere Probleme traten aber bei der analytischen Anwendung des filtrierten ultravioletten Lichtes auf (3). Hierdurch ist es möglich geworden, solche ungefärbten wie auch farbigen Lösungen zu titrieren, die bei Tages-

¹⁾ Diese Ztschrft. 89, 121 (1932); 100, 31 (1935). — ²⁾ Zur Verwendung gelangte Magnesium, gepulvert, der Firma E. Merck, Darmstadt. — *) Das Literaturverzeichnis befindet sich am Schluß der Abhandlung, S. 146.

licht nicht zu titrieren waren. A. G. Nasini und P. de Cori (4) haben dies für verschiedene farbige Stoffe bestätigt.

Bei der Titration farbiger Lösungen war zu erwarten, daß die Titration glatt abläuft, wenn die Lösung keine Eigenlumineszenz hat und die Eigentümlichkeit des Indikators nicht beeinflusst wird. Die Fällungsanalyse im ultravioletten Licht ist, wie auch die bei Tageslicht, an gewisse Indikatoren gebunden. Da längere Zeit nur eine geringe Anzahl solcher Indikatoren bekannt war, so konnte dieses Kapitel der quantitativen analytischen Chemie erst in letzter Zeit größere Erfolge erzielen. So haben A. del Campo und F. Sierra (5) Blei- und Wolframat-Ionen, bzw. Blei- und EisenII-cyanid-Ionen mit Umbelliferon und Chinin als Indikatoren bestimmt. Ihre Resultate sind bei den angegebenen Konzentrationen gut, bei ihrer Überschreitung muß man mit größeren Titrierfehlern rechnen. H. R. Fleck, R. F. G. Holness und A. M. Ward (6) haben Halogene mit Dichlorfluorescein und Eosin als Indikatoren titriert. Ihre Ergebnisse dienen eher als Richtschnur und haben als Analysen geringe Bedeutung. H. Gotô (7) titrierte Kaliumchlorid mit Silbernitrat in Gegenwart von Fluorescein, Eosin, Umbelliferon, Dichlorfluorescein, Naphtholsulfonsäure, Naphthol und Phloxin. Seine Resultate sind analytisch vollkommen entsprechend. Dies alles zeigt, daß man Fällungsanalysen auch im ultravioletten Licht ausführen kann, wenn man über entsprechende Indikatoren verfügt. Deshalb haben auch wir uns mit der Untersuchung der Eigenschaften verschiedener Indikatoren im ultravioletten Licht eingehend beschäftigt (8).

Im Laufe unserer Untersuchungen wollten wir zunächst die Titration derjenigen Ionen bearbeiten, die keinen Farbwechsel im ultravioletten Licht zeigen, bzw. deren Titration noch wünschenswert ist. Über diese Fälle, deren Untersuchung noch nicht beendet ist, berichten wir gruppenweise nach Abschluß je eines Arbeitsgebietes.

Die Versuchsanordnung ist bei jeder Titration die gleiche. Wenn gelegentlich eine Abweichung vorkommt, so bemerken wir dies im gegebenen Fall besonders. Die Ausführung der Fällungstitrationen im ultravioletten Licht stimmt mit den bei Tageslicht gemachten überein; wir bemerken nur, daß wir die Titrationen bei Zimmertemperatur im Dunkeln, in nicht lumineszierenden Titrierbechern unter stetem Umrühren mit einem nichtlumineszierenden Glasstab im auffallenden Licht einer Ultraviolettlampe nach Haitinger-Reichert (9) ausgeführt haben. Die Farbänderung des Indikators ist nämlich im auffallenden Licht an der Oberfläche besser zu beobachten als im durchfallenden Licht. Als Indikator benutzten wir Fluorescein-Natrium (10, 4), Eosin bläulich (6, 11), Erythrosin (4, 12), Phloxin BBN (10, 7), Rhodamin 6 G (11), Primulin, Thioflavin S (13), Umbelliferon (14, 4, 5), β -Methylumbelli-

feron (15), umbelliferonessigsäures Natrium (8) und Trypaflavin¹⁾. Außer der 1%igen wäßrigen Lösung des Thioflavins S und der 0,2%igen Lösung des β -Methylumbelliferons in 50%igem Alkohol haben wir alle übrigen Indikatoren in 0,2%iger wäßriger Lösung verwendet. Die angewendeten Tropfenzahlen geben wir bei den einzelnen Titrationen an. Alle verwendeten Maßlösungen waren 0,1 normal und wurden nach den bekannten Methoden kontrolliert.

I. Titrieren von Silber-Ionen.

Zur Titrierung von Silber-Ionen haben wir 0,1 n-Lösungen von Natriumchlorid, Kaliumjodid, Kaliumbromid, Kaliumchromat und Kalium-EisenII-cyanidlösungen verwendet. Von diesen Substanzen werden in der Literatur der Lumineszenzanalyse Kaliumchromat und Kalium-EisenII-cyanid noch nicht erwähnt.

a) Natriumchlorid als Maßflüssigkeit.

1. Die grüne Farbe des Fluorescein-Natriums (4—5 Tropfen der Lösung) erlischt auf Zugabe der ersten Tropfen Natriumchloridlösung; im Äquivalenzpunkt tritt plötzlich ein lebhaftes Grün auf.

2. Thioflavin S (4—5 Tropfen der Lösung). Die dunkelblaue Farbe von Thioflavin S erlischt auf Zugabe der ersten Tropfen Natriumchloridlösung und geht bei Eintritt des Äquivalenzpunktes plötzlich in Hellblau über.

3. Die blaßblaue Farbe des Primulins (10—12 Tropfen der Lösung) erlischt auf Zugabe einiger Tropfen Natriumchloridlösung, im Äquivalenzpunkt geht sie in ein leuchtendes Hellblau über.

4. Die lebhaft gelbgrüne Farbe des Trypaflavins (4—5 Tropfen der Lösung) verblaßt im Äquivalenzpunkt plötzlich. Ein vollständiges Verblassen tritt nicht ein.

5. Die gelbgrüne Farbe des Rhodamins 6 G (6—8 Tropfen der Lösung) erlischt im Äquivalenzpunkt.

6. β -Methylumbelliferon und umbelliferonessigsäures Natrium (3—8 Tropfen der Lösung) gehen im Äquivalenzpunkt scharf von Farblos in Blau über.

b) Kaliumbromid als Maßflüssigkeit.

Die bei Natriumchlorid angegebenen Farbänderungen und Tropfenzahlen gelten ohne weiteres auch für Kaliumbromid als Maßflüssigkeit.

c) Kaliumjodid als Maßflüssigkeit.

Fluorescein-Natrium, Thioflavin S, Primulin, β -Methylumbelliferon und umbelliferonessigsäures Natrium verhalten sich bezüglich Farbänder-

¹⁾ Das Trypaflavin ist in der Literatur bisher nicht erwähnt. Wir haben es im Laufe unserer Arbeiten als einen sehr brauchbaren Indikator erkannt. Es verhielt sich wie das Fluorescein bzw. wie die Glieder der Fluoresceinreihe. Der Farbwechsel ist von Gelbgrün nach Farblos oder von Farblos nach Gelbgrün.

ung und Tropfenzahl mit Kaliumjodid als Maßflüssigkeit genau so, wie unter Natriumchlorid angegeben.

1. Eosin bläulich (30—40 Tropfen der Lösung). Die blaßgrüne Farbe erlischt bei Zugabe der ersten Tropfen von Kaliumjodidlösung und geht im Äquivalenzpunkt deutlich in Grün über.

2. Erythrosin (30—40 Tropfen der Lösung) verhält sich genau wie Eosin, nur geht es im Äquivalenzpunkt in Hellgrün über.

3. Umbelliferon (4—10 Tropfen der Lösung) geht im Äquivalenzpunkt von Farblos plötzlich in Blau über.

d) Kaliumchromat als Maßflüssigkeit.

β -Methylumbelliferon und umbelliferonessigsäures Natrium (15 bis 20 Tropfen der Lösung) ändern die Farbe genau wie in Gegenwart von Natriumchlorid als Maßflüssigkeit.

e) Kalium-EisenII-cyanid als Maßflüssigkeit.

Thioflavin S, Trypaflavin und umbelliferonessigsäures Natrium verhalten sich in bezug auf Farbenänderung und Tropfenzahl genau so wie mit Natriumchlorid als Maßflüssigkeit.

Wir haben die Resultate, die mit Natriumchlorid als Maßflüssigkeit erhalten worden sind, in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt. Alle übrigen Maßflüssigkeiten geben dieselben Resultate.

Tabelle I.

0,1 n-Silber-nitrat-Lösung ccm	Verbraucht ccm 0,1 n-Natriumchlorid-Lösung							
	Indikator:							
	Fluorescein-Natrium	Thioflavin S	Primulin	Trypaflavin	Rhodamin 6 G	Umbelliferon *	β -Methylumbelliferon	Umbelliferonessigsäures Natrium
10	10,00	10,02	9,99	10,02	10,00	10,00	10,00	10,00
10	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00	10,01	10,00	10,01
10	10,02	10,00	10,00	10,02	10,02	9,99	10,02	10,03
20	19,99	20,00	19,99	20,02	19,99	20,01	19,99	20,02
20	20,01	20,00	19,99	20,01	20,01	19,99	20,02	20,00
20	20,02	20,02	20,01	20,01	20,01	20,00	20,04	20,04

(Die mit * bezeichneten Versuche wurden mit den Indikatoren von H. Gotô (7) durchgeführt.)

Die in der Tabelle I angeführten Ergebnisse geben unter sich, wie auch mit den Kontrollmessungen, richtige und gut übereinstimmende Werte. Demzufolge ist das Silber-Ion mit Natriumchlorid als Maßflüssigkeit genau und sicher mit den angegebenen Indikatoren bestimmbar. Ebenso ist es mit Kaliumbromid als Maßflüssigkeit und den Indika-

toren: Fluoresceinnatrium, Thioflavin S, Primulin, β -Methylumbelliferon und umbelliferonessigsäurem Natrium gut titrierbar. Mit Kaliumjodid als Maßflüssigkeit kann Silber mit denselben Indikatoren bestimmt werden wie mit Kaliumbromid, außerdem aber auch mit Umbelliferon. Bei Kaliumchromat als Maßflüssigkeit arbeitet man mit umbelliferonessigsäurem Natrium, endlich bei Kalium-EisenII-cyanid als Maßflüssigkeit mit Thioflavin S, Trypaflavin oder Rhodamin 6 G als Indikator.

Die Abweichung der erhaltenen Werte vom Äquivalenzpunkt beträgt im allgemeinen 0,1—0,2%. Die mit den anderen Indikatoren erhaltenen Abweichungen sind etwas größer; man kann sie daher nur im Notfall gebrauchen, obwohl die Farbänderung der Indikatoren gut zu beobachten ist. Der Grund, warum die Äquivalenzpunkte in diesen Fällen nicht genau mit den Umschlagspunkten übereinstimmen, liegt in ihren für diesen Zweck ungünstigen Eigenschaften.

Wir haben im Laufe unserer Versuche den zu titrierenden Lösungen auch farbige Ionen in gleicher Konzentration wie die zu titrierende Lösung zugegeben. Diese Konzentration war aber immer so groß, daß man sie mit irgendeiner anderen Methode bei Tageslicht nicht hätte titrieren können. Solche farbigen Ionen waren Kobalt, Nickel, Kupfer und EisenIII. Natürlich wurden nur jene Ionen verwendet, die mit der Maßflüssigkeit nicht in Reaktion treten. Es konnte festgestellt werden, daß in diesen Fällen die Eigenschaften von Thioflavin S, Primulin, Eosin bläulich und Erythrosin sich nicht änderten; bei Fluorescein-Natrium und Trypaflavin ist jedoch die Beobachtung des Äquivalenzpunktes schwieriger, bei Rhodamin 6 G tritt statt eines Auslöschens der Farbe im Äquivalenzpunkt nur ein Verblässen ein. Daher sind die letzten drei Indikatoren bei Bestimmungen in Gegenwart von farbigen Ionen nur im Notfall zu gebrauchen.

Wir bemerken noch, daß das Primulin, Trypaflavin und Rhodamin 6 G als neue Indikatoren in der Maßanalyse bei ultravioletttem Licht zu betrachten sind.

II. Titrieren mit Silbernitrat.

Titrieren der Haloide.

Wir titrierten Lösungen von Natriumchlorid, Kaliumbromid, Kaliumjodid mit 0,1 n-Silberlösung. Wir bemerken dazu, daß von den aufgeführten Titrations der Chloride im Ultraviolettlicht bereits durch mehrere Arbeiten (6, 7) bekannt ist. Von diesen können wir die Mitteilungen von H. Gotô (7) bestätigen.

a) Titrieren der Chloride.

Außer den von H. Gotô (7) benutzten Indikatoren haben wir folgende erprobt:

1. Thioflavin S (4—5 Tropfen der Lösung), seine hellblaue Farbe

verblaßt im Verlauf des Titrierens und erlischt scharf im Äquivalenzpunkt.

2. Primulin (10—12 Tropfen der Lösung; es reagiert genau wie Thioflavin S.

3. Die grüngelbe Farbe des Trypaflavins (4—5 Tropfen der Lösung) erlischt bei der Zugabe der ersten Tropfen Silbernitratlösung und kehrt beim Erreichen des Äquivalenzpunktes wieder.

4. Die rötlichgelbe Farbe des Rhodamins 6 G (6—8 Tropfen der Lösung) erlischt auf Zugabe der ersten Tropfen Silbernitratlösung, die ursprüngliche Farbe kehrt im Äquivalenzpunkt wieder.

5. Die blaue Farbe des umbelliferonessigsäuren Natriums (4—5 Tropfen der Lösung) erlischt plötzlich im Äquivalenzpunkt.

6. Die grüne Farbe des Erythrosins (10—12 Tropfen der Lösung) verblaßt im Laufe der Titration allmählich und erlischt scharf im Äquivalenzpunkt.

b) Titrieren des Bromid-Ions.

Außer den bei den Chloriden angeführten Indikatoren, die bei der Titration mit Bromiden in gleicher Weise reagieren, haben wir folgende untersucht:

1. Die gelbgrüne Farbe des Fluorescein-Natriums (4—5 Tropfen der Lösung) erlischt genau im Äquivalenzpunkt.

2. Die grüne Farbe des Eosin bläulich (10—12 Tropfen der Lösung) verblaßt im Verlaufe der Titration allmählich und erlischt plötzlich im Äquivalenzpunkt.

3. Die gelbgrüne Farbe des Phloxins BBN (20—25 Tropfen der Lösung) verblaßt allmählich im Verlauf der Titration und erlischt scharf beim Erreichen des Äquivalenzpunktes.

4. Umbelliferon, β -Methylumbelliferon und umbelliferonessigsäures Natrium (4—10 Tropfen der Lösungen) verhalten sich wie das umbelliferonessigsäure Natrium bei der Titration mit Chlor-Ion.

c) Titrieren des Jodid-Ions.

Zur Titration von Jodid-Ion benutzen wir das Fluorescein-Natrium (10—12 Tropfen der Lösung), Thioflavin S, (4—5 Tropfen der Lösung), Primulin (20—25 Tropfen der Lösung), Umbelliferon (10—20 Tropfen der Lösung), β -Methylumbelliferon (10—20 Tropfen der Lösung) und umbelliferonessigsäures Natrium (10—20 Tropfen der Lösung). Die hier angegebenen Indikatoren ändern ihre Farben genau in der gleichen Weise wie bei der Titration der Chloride und Bromide.

In der Tabelle II (S. 144) haben wir die Ergebnisse zusammengefaßt, die bei der Titration der Chloride erhalten wurden, da die übrigen Halogenide die gleichen Resultate geben.

Tabelle II.

0,1 n- Kalium- bromid- Lösung ccm	Verbraucht ccm 0,1 n-Silbernitrat-Lösung				
	Indikator:				
	Fluorescein- Natrium	Thioflavin S	Primulin	Umbelliferonessig- saures Natrium	Erythrosin
10	10,00	10,00	10,00	9,99	9,98
10	10,01	9,98	10,01	10,00	10,01
10	10,00	10,00	10,01	10,02	10,00
20	20,00	19,99	20,00	20,00	19,98
20	20,00	19,99	20,00	20,00	20,00
20	19,98	20,01	19,98	20,02	19,98

Die in der Tabelle II angeführten sowie weitere wegen Raumersparnis nicht mitgeteilte Resultate geben sowohl untereinander als auch mit den Kontrollmessungen richtige und gut beobachtbare Werte. Es läßt sich demnach mit Silbernitrat als Maßflüssigkeit das Chlor-Ion mit Thioflavin S, Umbelliferon und Erythrosin, außerdem mit den Indikatoren von H. Gotô (7), also Fluorescein und Phloxin, sehr genau und zuverlässig titrieren. Genau so lassen sich Bromid-Ionen mit Fluorescein-Natrium, Thioflavin S, Primulin, umbelliferonessigsaurem Natrium und Erythrosin als Indikatoren titrieren. Bei Jodid-Ionen können Fluorescein-Natrium, Thioflavin S und umbelliferonessigsaures Natrium gebraucht werden. Die Abweichung der Resultate vom Äquivalenzpunkt schwankt zwischen 0,1 und 0,2%. Da bei Verwendung der anderen angeführten Indikatoren etwas größere Abweichungen vorkommen, so kann man diese nur im Notfall gebrauchen. Im Hinblick auf die mit farbigen Ionen gemachten Erfahrungen sei auf die Ausführungen bei den Silber-Ionen verwiesen.

III. Titrieren mit Silbernitrat.

a) Titrieren der Rhodanid-Ionen.

Kaliumrhodanid wurde mit 0,1 n-Silbernitratlösung und den folgenden Indikatoren titriert:

1. Fluorescein-Natrium (2—4 Tropfen der Lösung), Eosin bläulich (10—12 Tropfen der Lösung) und Phloxin BBN (20—22 Tropfen der Lösung) zeigen die gleichen Farbänderungen wie beim Bromid-Ion.

2. Die blaue Farbe des Thioflavin S (4—5 Tropfen der Lösung) verblaßt im Laufe der Titration und geht bei Erreichen des Äquivalenzpunktes in Braungelb über.

3. Die blaue Farbe des Primulins (10—12 Tropfen der Lösung) geht im Äquivalenzpunkt in lebhaftes Gelb über.

4. Die grüne Farbe des Erythrosins (10—12 Tropfen der Lösung) geht im Äquivalenzpunkt scharf in Lilarot über.

5. Die blaue Farbe des Umbelliferons, des β -Methylumbelliferons und des umbelliferonessigsäuren Natriums (2—3 Tropfen der Lösung) erlischt auf Zugabe der ersten Tropfen Silbernitratlösung und geht in der Nähe des Äquivalenzpunktes wieder in lebhaftes Blau über, das im Äquivalenzpunkt plötzlich erlischt.

b) Titrieren des EisenII-cyanid-Ions.

Kalium-EisenII-cyanid haben wir mit 0,1 n-Silbernitratlösung und den folgenden Indikatoren geprüft:

1. Fluorescein-Natrium (3—4 Tropfen der Lösung) und Eosin bläulich (10—20 Tropfen der Lösung) verändern die Farbe wie beim Titrieren der Rhodanide.

2. Erythrosin (10—20 Tropfen der Lösung) und Thioflavin S (6—8 Tropfen der Lösung) verändern die Farbe wie beim Titrieren mit Chloriden.

Die Resultate geben wir in Tabelle III.

Tabelle III.

0,1 n-Kalium-rhodanid-Lösung ccm	Verbraucht ccm 0,1 n-Silbernitrat-Lösung Indikator:							0,1 n-Kalium-ferrocyanid-Lösung ccm	Verbraucht ccm 0,1 n-Silbernitrat-Lösung Indikator:	
	Fluorescein-Natrium	Thioflavin S	Primulin	Erythrosin	Umbelliferon	β -Methylumbelliferon	Umbelliferonessigsäures-Natrium		Eosin bläulich	Thioflavin S
10	10,00	10,00	10,00	10,00	9,99	10,02	9,97	10	10,03	10,00
10	10,00	9,98	9,98	10,02	9,99	10,01	10,01	10	10,01	9,98
10	10,02	9,98	9,98	10,00	10,03	10,02	10,03	10	10,00	10,00
20	20,02	20,02	19,98	20,00	20,00	20,03	20,05	20	20,01	20,01
20	20,00	20,00	19,97	20,03	20,01	20,00	19,98	20	20,03	19,99
20	20,00	20,00	20,00	20,02	19,98	20,01	20,04	20	20,03	20,01

Die Resultate zeigen, daß Rhodanid-Ionen mit Silbernitratlösung sicher und genau mit folgenden Indikatoren bestimmbar sind: Fluorescein-Natrium, Thioflavin S, Primulin, Erythrosin, Umbelliferon, β -Methylumbelliferon und umbelliferonessigsäurem Natrium.

EisenII-cyanid-Ionen sind mit Eosin bläulich und Thioflavin S zu titrieren. Die Abweichung vom Äquivalenzpunkt beträgt 0,1—0,2%. Andere Indikatoren übersteigen diese Werte, sie können daher nur verwendet werden, wenn man keine andere Methode anwenden kann. Sind gefärbte Ionen vorhanden, so verhalten sich Fluorescein-Natrium, Eosin bläulich, Umbelliferon, β -Methylumbelliferon und umbelliferonessigsäures Natrium beim Titrieren der Rhodanid- und EisenII cyanid-Ionen genau wie beim Titrieren der Bromid-Ionen. Die Farbänderung von Thioflavin S beim Titrieren mit Rhodanid-Ionen und bei Gegenwart von Kobalt-

Ionen bleibt genau so, als wenn keine färbenden Ionen in der Lösung wären; bei Nickel-Ionen tritt statt der im Äquivalenzpunkt auftretenden gelbbraunen Farbe plötzlich ein Erblassen der ursprünglichen blauen Farbe des Indikators ein. Derselbe Indikator zeigt beim Titrieren von EisenII-cyanid-Ionen dieselben Farbänderungen wie beim Titrieren der Chlorid-Ionen.

Gebraucht man Erythrosin als Indikator beim Titrieren farbiger Ionen, so tritt im Äquivalenzpunkt statt der lilaroten Farbe eine plötzliche Auslöschung der ursprünglichen grünen Farbe ein, während es beim Titrieren von EisenII-cyanid-Ionen auch bei Vorhandensein farbiger Ionen dieselben Farbänderungen zeigt wie beim Titrieren der Chloride. Mit Primulin tritt bei Gegenwart farbiger Ionen im Äquivalenzpunkt statt der lebhaft gelben Farbe eine fahlgraue Farbe auf.

Wir titrierten weiterhin Silber-Ionen mit Kaliumcyanid-, Kaliumrhodanid-, Natriumcarbonat- und Natriumoxalatlösungen, konnten aber keine befriedigenden Resultate erhalten. Den Grund müssen wir — wenn überhaupt eine Fällung eintritt — in den nicht ausreichenden Eigenschaften der angewendeten Indikatoren sowie auch in der nicht genau definierten Art der Niederschläge suchen. Auch haben wir mit Silbernitratlösung als Maßflüssigkeit Cyanid-, Carbonat-, Phosphat-, Borat- und Oxalat-Ionen titriert, konnten aber wegen der oben erwähnten Mängel keine brauchbaren Resultate erzielen.

Die mitgeteilten Werte zeigen, daß bei gefärbten Lösungen die Fällungsanalyse im ultravioletten Licht von großer Bedeutung ist. Man kann Silber- bzw. Haloid-Ionen bestimmen, und zwar auch solche farbigen Ionen mit analytischer Genauigkeit, die mit Silbernitratlösung als Maßflüssigkeit Niederschläge ergeben.

So kann man viele, sonst langwierige Analysen auf kurzem Wege erledigen. Natürlich kann dieses Gebiet durch Aufsuchen weiterer entsprechender Indikatoren noch erweitert werden, wenn in den angewendeten Fällen die Reaktion oder die Wirkung des Indikators nicht durch unbekannte Umstände gestört wird.

Weitere Versuche sind im Gang.

Literaturverzeichnis.

- (1) K. Fajans, Adsorptionsindikatoren für Fällungstitrationen, in: Neuere maßanalytische Methoden. Die chemische Analyse XXXIII, 2. Aufl., S. 175 (1937).
- (2) K. Jellinek und J. Czerwinski, vgl. diese Ztschrft. 63, 464 (1923). — I. M. Kolthoff, Die Maßanalyse, I, 2. Aufl., S. 56 (1930).
- (3) P. W. Danckwortt, Luminescenz-Analyse im filtrierte ultravioletten Licht, 4. Aufl. (1940).
- (4) A. G. Nasini und P. de Cori, Atti del III. Congr. Naz. chim. pur. appl., Florenz u. Toscana, S. 668 (1929).

- (5) A. del Campo und F. Sierra, An. Soc. Españ. Fis. Quim. **33**, 364 (1935); vgl. diese Ztschrft. **109**, 279 (1937).
- (6) H. R. Fleck, R. F. G. Holness und A. M. Ward, Analyst **60**, 32 (1935); vgl. diese Ztschrft. **104**, 38 (1936).
- (7) H. Gotô, Sci. Rep. Tôhoku Imp. Univ., Ser. I **28**, 513 (1940); durch Chem. Zentrbl. **111**, II, 2926 (1940).
- (8) E. A. Kocsis und Z. v. Sz. Nagy, diese Ztschrft. **108**, 317 (1937); E. A. Kocsis und K. Biró, diese Ztschrft. **122**, 94 (1941); E. A. Kocsis und Gy. Zádor, diese Ztschrft. **124**, 42 (1942); E. A. Kocsis und E. Pettkó, diese Ztschrft. **124**, 45 (1942); E. A. Kocsis und R. Horvai, Acta Chem. Min. Phys. Univ. Szeged (ung.) **7**, 214 (1940).
- (9) M. Haitinger, Pharm. Monatsh. **12**, 80 (1931); Mikrochemie **9**, 430 (1931); vgl. diese Ztschrft. **99**, 357 (1934); Min. u. petrograph. Mitt. **45**, 463 (1934).
- (10) K. Fajans und K. Wolf, Ztschrft. f. anorg. Chem. **137**, 221 (1924); vgl. diese Ztschrft. **70**, 370 (1927).
- (11) O. Hahn, Ztschrft. f. angew. Chem. **43**, 549, 871 (1930); vgl. diese Ztschrft. **87**, 55 (1932).
- (12) N. P. Rudenko, Journ. Russ. Phys. Chem. Ges. (russ.) **62**, 505 (1932); vgl. diese Ztschrft. **87**, 56 (1932).
- (13) E. A. Kocsis und Gy. Zádor, diese Ztschrft. **124**, 274 (1942).
- (14) R. Robl, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **59**, 1725 (1926); vgl. diese Ztschrft. **78**, 65 (1929). — Y. Volmar und E. Widder, Chim. et Ind. **21**, Nr. 2 bis 160 (1929); durch Chem. Zentrbl. **101**, I, 1977 (1930). — H. Linser, Biochem. Ztschrft. **244**, 157 (1932).
- (15) C. Bülow und W. Dick, diese Ztschrft. **75**, 81 (1928); E. A. Kocsis und P. Vass, Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **71**, 442 (1936); vgl. diese Ztschrft. **110**, **124** (1937).

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Von

R. Fresenius. K. Fresenius.

Literatur. H. Mohler, Das Absorptionsspektrum der chemischen Bindung. Mit kurzer Einführung in die Elektronentheorie der Chemie, für Chemiker, Pharmazeuten, Mediziner, Biologen und Studierende. VII, 170 Seiten mit 95 Abbildungen. Verlag von Gustav Fischer, Jena 1943. Preis kart. RM. 12.—.

Wie aus dem Vorwort hervorgeht, ist das vorliegende Buch die zweite Auflage des chemischen Teils von Mohlers „Lösungsspektren“¹⁾, der unter Berücksichtigung der neuen Forschungsergebnisse völlig umgearbeitet und erheblich erweitert worden ist. Eine neue Auflage der „Lösungsspektren“ soll der analytischen Anwendung der Absorptionsspektrophotometrie vorbehalten bleiben.

¹⁾ Vgl. diese Ztschrft. **108**, 197 (1937).

Da die Lichtabsorption auf die chemische Bindung zurückzuführen ist, zieht Mohler für die Einteilung des Gebietes den Bindungszustand heran und nicht die Körperklassen.

Nach kurzen Kapiteln über Licht und Materie gibt der Verfasser, der an der Entwicklung der Absorptionsspektroskopie maßgeblich beteiligt ist, eine klare Darstellung der neuen Auffassungen über das Wesen der chemischen Bindung, wobei das Hauptgewicht auf die organische Chemie gelegt wird. An einer großen Zahl von Kurven erläutert er die Zusammenhänge zwischen Absorption und Konstitution, geordnet nach folgenden Bindungsarten: Homöopolare Bindung, koordinative Bindung, Wasserstoffbindung, semipolare Bindung, metallische Bindung und van der Waals-Bindung. Abschnitte über künstliche Farbstoffe und über Lignin folgen. Am Lignin wird gezeigt, wie die Absorptionsspektroskopie auch ohne Bezugnahme auf besondere Farbtheorien für den Chemiker von großem Nutzen ist. Namen- und Sachverzeichnis bilden den Schluß des Buches, das nicht nur allen Fachgenossen, die sich mit Fragen der Absorptionsspektroskopie beschäftigen, willkommen sein wird, sondern auch allen denen, die einen Überblick über dieses ihnen vielleicht ferner liegende Gebiet gewinnen wollen.

C. Weygand, Deutsche Chemie als Lehre vom Stoff. 72 Seiten. Verlag von Max Niemeyer, Halle (Saale) 1942. Preis brosch. RM. 3.40.

Die als Heft 10 der von Wilhelm Pinder, Wilhelm Troll und Lothar Wolf herausgegebenen Sammlung „Die Gestalt. Abhandlungen zu einer allgemeinen Morphologie“ erschienene Broschüre von Conrad Weygand „Deutsche Chemie als Lehre vom Stoff“ ist eine geschichtlich-philosophische Studie über die Entwicklung und Stellung der Chemie in Deutschland.

R. Fresenius.

Atomgewichte. Der 12. Bericht der Atomgewichtskommission der Internationalen Union für Chemie¹⁾, der die Zeit vom 30. 9. 1940 bis zum 30. 9. 1941 umfaßt, hat infolge der Kriegsverhältnisse erst im Mai 1943 veröffentlicht werden können; da er sich im allgemeinen mit dem im Jahr 1942 von O. Hönigsmid²⁾ erstatteten Atomgewichtsbericht deckt, liegt keine Veranlassung vor, näher darauf einzugehen, zumal keine Änderung in den Tabellenwerten vorgenommen worden ist, diese vielmehr auch für die Jahre 1942 und 1943 in Geltung bleiben. Es wird aber darauf hingewiesen, daß der neue Wert für Samarium zuverlässiger ist als der Tabellenwert²⁾. Schließlich wird ein Irrtum richtiggestellt, der sich auf die Berechnung der mittleren Massenzahl für Molybdän durch F. W. Aston³⁾ bezieht. Aus der von Aston ermittelten mittleren Massenzahl ergibt sich das Atomgewicht des Molybdäns zu 95,95. Diese Zahl stimmt mit dem Tabellenwert absolut überein; demgegenüber

¹⁾ Ber. Deutsch. Chem. Ges. **76**, A 35 (1943). Bezüglich der früheren Berichte vgl. diese Ztschrift. **93**, 358 (1933); **105**, 205 (1936); **109**, 35 (1937); **112**, 342 (1938); **116**, 123 (1939); **119**, 226 (1940); **121**, 356 (1941). — ²⁾ Vgl. diese Ztschrift. **124**, 114 (1942). — ³⁾ Vgl. Ber. Deutsch. Chem. Ges. **73**, A 41 (1940).

steht der von G. E. Valley¹⁾ neuerdings aus der Bestimmung der Häufigkeitsverhältnisse der Molybdän-Isotopen errechnete Wert von 95,92.

R. Fresenius.

Elektrische Apparate. Eine neue Art photoelektrischer Zellen beschreibt G. Déchéne²⁾. Sie beruhen auf der Tatsache, daß, wenn ein elektrischer Strom durch eine dünne Schicht gelben oder roten Quecksilberoxyds geht, der Widerstand des Kontaktes an der Anode rasch einen sehr hohen Wert annimmt. Die Empfindlichkeit im weißen Licht bei einer schwachen Belichtung bei Anwendung einiger Volt Spannung beträgt ein Mehrfaches von 10 Mikroamp. je Lumen.

Über ein Gleichstrom-Elektronenröhrenvoltmeter neuer Bauart berichten R. L. Garman und M. E. Droz³⁾. Die Anordnung enthält als wesentlichen Bestandteil eine Elektronenröhre neuer Konstruktion (Penthode, Type I A 7 g) in einer Brückenschaltung. Ein Schaltschema ist in der Originalabhandlung zu finden. Das Gerät eignet sich zur Verwendung sowohl als Voltmeter als auch als Titrimeter.

Ein photoelektrisches Relais hat G. W. Josten⁴⁾ zusammen-

gestellt. Da ein Meniscus durch totale Reflexion wie eine undurchsichtige Stelle auf einen Lichtstrahl wirkt, so benutzt der Verfasser zur Feststellung eines Flüssigkeitsstandes die in Abb. 26 wiedergegebene Anordnung. Der von der Lampe ausgehende Lichtstrahl hält den

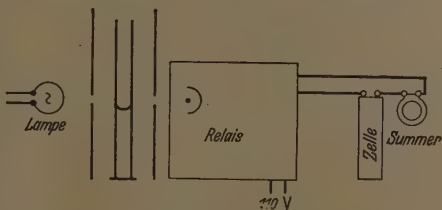


Abb. 26.

Relaisstrom nach dem Summer offen. Unterbricht der Meniscus diesen Strahl, so tönt der Summer und wird unterbrochen, wenn der Meniscus weiter gewandert ist. Ein Wassermeniscus, der in einem 100 ccm-Meßzylinder aufsteigt, wirkt auf den Summer ein, wenn der Strahl einer 50 Watt-Lampe mit dem auf 233⁰ eingestellten Potentiometer hindurchgeht. Man hat diese Einwirkung eines Meniscus auf einen Lichtstrahl dazu benutzt, Destillationen selbsttätig zu überwachen; gleichzeitig schreibt der Apparat auch die zu verlangten Raumteilen gehörigen Temperaturen am Oberteil des Destillationsapparates auf.

K. Fresenius.

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Von

A. Eichler.

Stahl und Eisen. Neben den optischen Methoden findet auch das polarographische Verfahren zunehmend Eingang in der Stahlanalyse, da

¹⁾ Physic. Rev. 57, 945 (1940). — ²⁾ Compt. rend. 208, 95 (1939). —

³⁾ Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 11, 398 (1939). — ⁴⁾ Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 10, 165 (1938).

es bei geeigneter Ausarbeitung Schnelligkeit und Genauigkeit verbindet. Zur Bestimmung des Kupfers in Stahl gehen Ju. I. Ussatenko und Ju. S. Ljalikow¹⁾ z. B. so vor, daß sie 0,5 g Einwage in 25 ccm im Verhältnis von 1:1 verdünnter Salzsäure lösen, mit 2–3 ccm konz. Salpetersäure oxydieren und die Lösung nach Verjagen der Stickoxyde in einen 100 ccm-Meßkolben bringen. Nachdem das Eisen mit Ammoniak in geringem Überschuß gefällt ist, fügt man 5 Tropfen 0,25%ige Agar-Agar-Lösung zu und füllt die Flüssigkeit nach dem Erkalten auf. Der Kolbeninhalt wird durchgeschüttelt und ein Teil desselben zusammen mit dem Niederschlag in das Aufnahmegefäß des Polarographen gegeben, wo man den Niederschlag absitzen läßt, bis die Flüssigkeit in der Capillare klar geworden ist.

Durch Titration mit Kaliumcyanid in Gegenwart von Silberjodid als Indikator bestimmen P. I. Schportenko und W. F. Garan²⁾ das Kupfer in Stahl. Die Trennung von den Elementen, die in ammoniakalischer Lösung Niederschläge geben wie Aluminium, Eisen und Mangan, oder von solchen, die mit Cyaniden komplexe Verbindungen bilden wie Chrom, Nickel und Kobalt, erfolgt nach der von G. E. F. Lundell, J. I. Hoffman und H. A. Bright³⁾ angegebenen Methode. Hierzu wird die Einwage mit Schwefelsäure behandelt, die im Verhältnis von 1:10 mit Wasser verdünnt ist. Dabei bleibt metallisches Kupfer in der Hauptsache ungelöst. Um die doch in Lösung gegangenen geringen Kupfermengen abzuscheiden, wird die Lösung mit Natriumthiosulfat reduziert.

Die Methoden zur Bestimmung des Kohlenstoffs in Eisen, Stahl und Ferrolegierungen sind trotz der großen Zahl der hierzu gemachten Vorschläge⁴⁾ besonders für einzelne Fälle noch unbefriedigend, vor allem in Bezug auf das in mancher Beziehung große Vorzüge aufweisende Baritverfahren. Hubert Kempf und K. Abresch⁵⁾ haben deshalb eine gegenüber den bisher gebräuchlichen Geräten verbesserte Einrichtung für dieses Verfahren ausgearbeitet. Vor dem vor allem für Proben mit mittlerem Kohlenstoffgehalt angewendeten gasvolumetrischen Verfahren hat das Baritverfahren den Vorzug einer allgemeinen Anwendbarkeit. Dies gilt besonders für schwer verbrennbare Legierungen, da man nicht an ein bestimmtes Volumen gebunden ist und daher beliebig lange verbrennen kann. Die gravimetrische Bestimmung durch Absorption des Kohlendioxyds in Natronkalk- bzw. Natronasbeströhen liefert nur bei mittleren und hohen Kohlenstoffgehalten genaue Werte. Für niedrige Kohlenstoffgehalte empfiehlt sich das Baritverfahren, da bei diesem der Kohlenstoff als Verbindung mit mehr als fünffach höherem Molekular-

¹⁾ Betriebslaboratorium (russ.) 6, 1394 (1937); durch Chem. Zentrbl. 109, II, 2626 (1938). — ²⁾ Betriebslaboratorium (russ.) 7, 1199 (1938); durch Chem. Zentrbl. 110, I, 3937 (1939). — ³⁾ Chemical analysis of iron and steel, S. 273 (1931). — ⁴⁾ O. Bauer und E. Deiß, Probenahme und Analyse von Eisen und Stahl, 2. Aufl., S. 140 (1922). G. Thanheiser und P. Dickens, Mitt. Kaiser Wilhelm-Inst. f. Eisenforschg. 9, 240 (1927); vgl. Stahl u. Eisen 47, 1458 (1927). F. Willems, Arch. f. Eisenhüttenwesen 11, 183 (1937/38). — ⁵⁾ Arch. f. Eisenhüttenwesen 13, 135 (1939).

gewicht bestimmt wird, und da eine Wägung im Tiegel mit weniger Fehlerquellen behaftet ist als in den schweren Absorptionsröhren. Die Verfasser beschreiben eine Apparatur, bei der alle Teile fest miteinander verbunden sind, also die Nachteile des Herstellens oder LöSENS von Gummischlauchverbindungen wegfallen und ein kontinuierliches Arbeiten möglich ist. Der Apparat besteht in seinen wesentlichen Teilen aus drei tubulierten Vorratsflaschen für Baritlauge, destilliertes Wasser und verdünnte Salzsäure, dem Absorptionsgefäß und einer auf einen Wittschen Topf aufgesetzten Glasfilternutsche. Die drei Vorratsflaschen sind durch mit Glashähnen versehene Rohre mit einem gemeinsamen, in das Absorptionsgefäß führenden Glasrohr verbunden, das in eine Brause endigt. Man kann also abwechselnd Baritlauge, Wasser und Salzsäure in das Absorptionsgefäß fließen lassen. Die Verbindung des Absorptionsraumes mit der Außenluft geschieht über ein am oberen Ende des Absorptionsapparates angesetztes Natronkalkrohr oder einen Kaliapparat. Das vom Verbrennungsrohr herkommende Glasrohr ist mit einem Absperr- und Entlüftungshahn versehen und führt bis nahe zum Boden des Absorptionsgefäßes. In halber Höhe des im Absorptionsgefäß verlaufenden Teiles dieses Gaseinleitungsrohres ist eine halbkugelige Glasglocke angeschmolzen, die dicht an die Wandung des Absorptionsgerätes anschließt und mit feinen Bohrungen versehen ist. Das Einleitungsrohr führt bis nahe zum Boden des Absorptionsgefäßes und ist am Ende zu einer mit feinen Bohrungen versehenen Kugel ausgeblasen. Zwischen dem Absorptionsgefäß und dem Filter befindet sich ein Sperrhahn.

Die Arbeitsweise mit dem Apparat läßt sich kurz etwa folgendermaßen skizzieren: Die Rohrleitungen an den Vorratsgefäßen werden mit den entsprechenden Flüssigkeiten volllaufen gelassen und durch die Filtrier- und Absorptionsapparatur wird ein kohlenstofffreier Luftstrom gesaugt. Hierzu schließt man den Wittschen Topf an eine Saugpumpe an und läßt durch das am Absorptionsgefäß angebrachte Natronkalkrohr einen langsamen Luftstrom eintreten.

Anschließend läßt man bis zum unteren Rand der am Einleitungsrohr angebrachten Glasglocke Baritlauge zufließen und spült mit Wasser nach, bis die Flüssigkeit das Absorptionsgefäß zu zwei Dritteln füllt. Nach beendeter Verbrennung saugt man die überschüssige Baritlauge vom gebildeten Bariumcarbonat durch das Glasfilter ab und wäscht das Absorptionsgefäß mit Wasser nach. Dann wird das im Wittschen Topf befindliche Becherglas mit der filtrierten Baritlauge und dem Waschwasser gegen ein neues ausgewechselt. In das Absorptionsgefäß läßt man jetzt Salzsäure fließen, welche die letzten Reste Bariumcarbonat löst und dann dazu verwendet wird, den auf dem Filter befindlichen Niederschlag zu lösen. Die im Becherglas befindliche Bariumchloridlösung wird siedend heiß mit 20 Tropfen im Verhältnis von 1:1 verdünnter Schwefelsäure gefällt und das Bariumsulfat gewichtsanalytisch bestimmt. 0,05139 g Kohlenstoff ergeben 1 g Bariumsulfat. Zur Einwage gelangen von Stahl und Eisen 1 g, von Ferrolegierungen 0,5 g; bei schwer verbrennbaren Proben sind wie üblich geeignete Zuschläge an Metallen wie Eisen, Kupfer,

Zinn oder Oxyden wie Kupfer-, Zink-, Wismutoxyd usw. oder ein Gemisch von beiden zu nehmen. Die Ofentemperatur soll, besonders bei der Verbrennung von Ferrolegierungen, mindestens 1300° betragen. Die Dauer einer Kohlenstoffbestimmung in der von den Verfassern angegebenen Weise dauert etwa 1½ Stunden, die Verbrennung selbst ½ Stunde. Die Genauigkeit der Bestimmung beträgt $\pm 0,0025\%$ Kohlenstoff.

(Der Bericht wird fortgesetzt.)

A. Eichler.

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Von

R. Fresenius. Hanna Schmidt.

Literatur. K. Höll, Wasseruntersuchungen. Chemische Untersuchung und Beurteilung von Trink- und Brauchwasser, Schwimmbadwasser, Kesselspeisewasser, Abwasser und Vorflut. VII, 132 Seiten mit 1 Abbildung. Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1943. Preis geb. RM. 5.—.

Der vorliegende Leitfaden bringt zunächst in knapper, aber doch brauchbarer Darstellung allgemeine Arbeitsregeln für die Wasseruntersuchung; er setzt die Methoden der Gewichts- und Maßanalyse als bekannt voraus, nicht aber die der Colorimetrie, auf die er deshalb, wenn auch nur kurz, eingeht. Anschließend werden kurz behandelt: Untersuchung und Beurteilung von Trinkwasser, von Brauchwasser, Schwimmbadwasser, Wasser für Bauzwecke, Kesselspeisewasser, Oberflächenwasser (Vorflut) und Abwasser. Eine Zusammenstellung der Apparate und Reagenzien, die ein Trinkwasserlaboratorium benötigt, und das Formular eines Fragebogens für die Wasseruntersuchung werden am Schluß mitgeteilt.

Das Buch ist für Heeresapotheker bestimmt, die ja sehr häufig Trinkwasseruntersuchungen auszuführen haben und sicherlich gern einen kurzen Leitfaden zu Rate ziehen. In dieser Hinsicht wird das handliche Buch seinen Zweck erfüllen, besonders dann, wenn in der nächsten Auflage Unstimmigkeiten und Fehler, die sich in der ersten Auflage finden, ausgemerzt sein werden. Die herangezogenen technischen Fragen sind zu kurz behandelt, als daß sie im Rahmen des Leitfadens von Nutzen sein könnten. Wenn schließlich gesagt wird, die Bestimmung der Keimzahl und die Feststellung von Colibakterien sei Sache des Mediziners und nicht des Chemikers und Apothekers, so trifft das für den bakteriologisch ausgebildeten Chemiker nicht zu. Bekanntlich schreibt die Prüfungsordnung für die Nahrungsmittelchemiker-Hauptprüfung vor: „Die Prüfung erstreckt sich ferner auf die bakteriologischen Untersuchungsmethoden des Wassers und der übrigen Nahrungs- und Genußmittel, jedoch unter Beschränkung auf die einfachen Kulturverfahren“.

R. Fresenius.

Untersuchung von Bier und Malz. Mit der Methodik der Bestimmung von Colibakterien im Bier befassen sich L. Ju. Med-

winskaja, W. S. Roshdessstwenski und M. W. Frumgarz¹⁾. 10 *ccm* des mit Natronlauge gegen Phenolphthalein neutralisierten Bieres werden im Reagensglas in 5 *ccm* eines fraktioniert sterilisierten Nährbodens aus Göttinger Extrakt oder Fleischpeptonextrakt, 1% Lactose und 10% Galle ($pH = 7,1-7,2$) eingimpft. Außerdem wird noch 1 *ccm*, 0,1 *ccm* usw. Bier in je 5 *ccm* Nährboden eingimpft. Eine Inkubationsperiode von 48 Stdn. bei 37° muß eingehalten werden. Gasbildung zeigt die Anwesenheit von Colibakterien an.

Die elektrometrische Bestimmung der diastatischen Kraft von Malz führt B. A. Burkhart²⁾ in einem folgendermaßen zusammengesetzten Apparat durch: Die positive Referenzelektrode besteht aus 10 *ccm* Eisencyanidreagens (29,6271 g KaliumeisenIII-cyanid, 4,2233 g KaliumeisenII-cyanid, 50 g Natriumcarbonat, 10 g Natriumhydrogencarbonat, 117 g Kochsalz in 1 l Wasser) und 5 *ccm* Wasser. In diese Lösung tauchen eine Platinelektrode und der eine Arm einer Salzbrücke. Der andere Arm und die zweite Platinelektrode tauchen in eine Lösung, die durch 20 Min. langes Kochen von 10 *ccm* der Eisencyanidlösung mit 5 *ccm* der verzuckerten Stärkelösung im Wasserbad und nachträgliches Abkühlen auf 25° hergestellt ist. Man mißt mit einem Photometer von 0—100 Volt.

Die Bestimmung der Keimfähigkeit der diastatischen und proteatischen Kraft legt L. Heintz³⁾ zu Grunde bei der Beurteilung des Malzes. Die Bestimmung der Keimfähigkeit (Höchstgrenze 5%) und der diastatischen Kraft (Durchschnittszahlen 200—250) geben wichtige Anhaltspunkte über Güte und Abdarrung des Malzes. Kennzahlen über 300 bei der Bestimmung der diastatischen Kraft deuten auf eine Abdarrung bei ungenügend hoher Temperatur hin.

Zur colorimetrischen Bestimmung der konservierenden Kraft des Hopfens benutzt A. A. D. Comrie⁴⁾ an Stelle von $FeCl_3$ -Standardlösung, die sich als unvorteilhaft erwiesen hat, eine 0,001 n-Jodlösung.

Zur Bestimmung des Alkoholgehaltes in Malzgetränken nimmt S. Ranta⁵⁾ Stellung. Der Verfasser ließ das „Bierdestillatalkoholometer nach Ranta“ anfertigen, das die bei den üblichen amtlichen, in Sulfosprit justierten Alkoholometern festgestellten Abweichungen im Vergleich mit der Pyknometermethode nicht aufweist. Die Meßbereiche dieser korrigierten Alkoholspindeln liegen bei 0,0—3,5% und 3,0—6,5%.

Hanna Schmidt.

Vitaminuntersuchungen. Über die Bestimmung von Ascorbinsäure in Fruchtsäften nach den verschiedenen colorimetrischen Methoden im Vergleich mit der polarographischen Bestimmung nach

¹⁾ Journ. Microbiol. (russ.) 6, 159 (1939); durch Chem. Zentrbl. 111, I, 1433 (1940). — ²⁾ Cereal Chemistry 16, 652 (1939); durch Chem. Zentrbl. 111, I, 1432 (1940). — ³⁾ Schweiz. Brauerei-Rdsch. 50, 95 (1939); durch Chem. Zentrbl. 110, II, 754 (1939). — ⁴⁾ Brewers Digest 14, 21 (1939); durch Chem. Zentrbl. 110, II, 3499 (1939). — ⁵⁾ Suomen Kemistilehti 11, A, 150 (1938); durch Chem. Zentrbl. 110, II, 2721 (1939).

K. Schwarz¹⁾ gibt D. Cozzi²⁾ einen Bericht, in dem er zu der Feststellung kommt, daß letztere Methode den zuerst genannten vorzuziehen sei.

Eine modifizierte Methode zur Bestimmung von Vitamin C durch Titration mit 0,001 n-Lösung von 2,6-Dichlorphenolindophenol schlägt A. A. Kolessnik³⁾ vor. Der Verfasser verreibt 1–20 g der zu untersuchenden Probe mit Glas oder Quarzsand und 5%iger Essigsäure, füllt mit Essigsäure auf 45–70 ccm auf, zentrifugiert 5–6 Min. lang, was man nach Zusatz von 0,4–0,5 g Calciumcarbonat und 5 bis 10 ccm 5%iger Bleiacetatlösung zu 10 ccm der Flüssigkeit nochmals wiederholt, leitet 10 Min. lang Schwefelwasserstoff ein und filtriert. Nach Befreiung des Filtrats vom Schwefelwasserstoff durch Einleiten von Kohlendioxyd werden 5 ccm mit der 0,001 n-Lösung von 2,6-Dichlorphenolindophenol bis zur $\frac{1}{2}$ –1 Min. lang beständigen Rosafärbung titriert.

Über die Bestimmung von Vitamin A durch Spektrophotometrie und photoelektrische Colorimetrie berichten W. D. McFarlane und A. J. Sutherland⁴⁾. Die spektrophotometrische Bestimmung wird vor und nach der Zerstörung des Vitamins durch Bestrahlung mit ultraviolettem Licht vorgenommen. Bei Dorschleberölen, um deren Untersuchung es sich handelt, beträgt die Restabsorption nach der Bestrahlung etwa 5% der ursprünglichen. Durch Absorptionsmessungen am unverseifbaren Anteil erhält man 20–30% höhere Werte als nach der eben beschriebenen Methode. Diese Werte müssen, wie aus Messungen an Konzentraten hervorgeht, so weit korrigiert werden, daß die Differenz auf 10–15% herabgesetzt wird. Der durch Absorption ermittelte Blauwert und der durch photoelektrische Messungen erhaltene Wert E ergeben für schwach aktive Dorschleberöle und für Konzentrate fast übereinstimmende Verhältnisse; das Verhältnis Blauwert:E-Wert des Dorschleberöls ist etwa gleich dem Verhältnis Blauwert:E-Wert eines Konzentrates.

K. Halačka⁵⁾ berichtet über Erfahrungen mit der Titration von Vitamin C in Pflanzen. In diesem Fall handelt es sich jedoch um die Methode von E. Martini und A. Bonsignore⁶⁾ in etwas abgeänderter Form. Die Extraktion des Vitamins aus dem zerriebenen Material wird im Dunkeln vorgenommen. Es wird stufenweise mit gepufferter Methylblaulösung unter Bestrahlung mit einer Nitrophotlampe innerhalb von 3 Min. titriert. Als an Vitamin C reichste Frucht bezeichnet der Verfasser neben grünem Paprika die Hagebutte, bei der er besonders in der Schale der frischen Frucht 366–488 mg-% Ascorbinsäure feststellte. Die verschiedenen Fruchtteile haben verschieden hohen Vitamingehalt. Bei Äpfeln wurde festgestellt: Schale 41,05 mg-%, Fruchtfleisch 2,03 bis

¹⁾ Diese Ztschrft. **115**, 161, 164 (1938/39). — ²⁾ Annali Chim. appl. **29**, 434 (1939); durch Chem. Zentrbl. **111**, I, 1440 (1940). — ³⁾ Konserven-, Obst- und Gemüseind. (russ.) 1938, Nr. 5, 32; durch Chem. Zentrbl. **110**, II, 1098 (1939). — ⁴⁾ Canad. Journ. Res. **16**, B, 421 (1938); durch Chem. Zentrbl. **110**, I, 4073 (1939). — ⁵⁾ Casopis českého Lékarnictva, Prag **20**, 69 (1940); durch Chem. Zentrbl. **112**, I, 1102 (1941). — ⁶⁾ Vgl. diese Ztschrft. **102**, 153 (1935).

3,21 mg-%, Blätter 3,11—11,16 mg-%, Blattstiele 6,67 mg-%, Strunke 7,97 mg-%.

Zur Bestimmung der Ascorbinsäure in der Milch wenden P. Meunier und Ch. Mentzer¹⁾ ein kinetisch-colorimetrisches Verfahren an. Sie messen die Indophenylreduktion 15 Sek. nach der Vermischung und erhalten nach ihren Angaben bei Frauen- und Kuhmilch mit der Methylenblaumethode gut übereinstimmende Werte. Es handelt sich in diesem Fall um die Methylenblauprobe zur Vitaminbestimmung.

Eine Methode zur Bestimmung von Ascorbinsäure in Beeren und Obst mit starker Eigenfarbe gibt L. S. Lanke²⁾ an. Der Endpunkt der Titration mit 2,6-Dichlorphenolindophenol wird danach durch Ausschüttelung mit einem Gemisch von Amylalkohol und Toluol im Verhältnis 1:1, in dem die Fruchtfarbstoffe unlöslich sind, 2,6-Dichlorphenolindophenol dagegen löslich ist, bestimmt.

C. Gatti und A. Kňalinsky³⁾ beschäftigen sich mit der Bestimmung der Ascorbinsäure nach J. Tillmans in tanninhaltigen Vegetabilien wie Tee und Maté. Tannin täuscht Vitamin C vor und kann nicht vollständig durch die Bleiacetatfällung entfernt werden. Die Verfasser geben eine Methode an, nach der das Tannin durch Einwirkung von Haut und mehrfache Bleifällung restlos entfernt wird, so daß danach die Titration mit 2,6-Dichlorphenolindophenol ausführbar wird.

Hanna Schmidt.

3. Auf Pharmazie bezügliche Methoden.

Von

R. Fresenius. Edith Kroupa.

Literatur. A. Mosig, Pharmakognosie. II. Teil. VIII, 116 Seiten mit 2 Abbildungen. Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1942. Preis kart. RM. 4.—.

In der von K. H. Bauer herausgegebenen Sammlung „Die Lehrapotheke“ ist als 7. Band der II. Teil der Pharmakognosie von A. Mosig⁴⁾ erschienen, der in acht in sich abgeschlossenen Kapiteln die vom Standpunkt organographischer Morphologie wichtigsten Drogengruppen abhandelt. So werden nacheinander besprochen Blüte und Blütendrogen, Blatt und Blattdrogen sowie Stengel und Krautdrogen, Frucht und Frucht-drogen, Same und Samendrogen, Wurzel und Wurzeldrogen, Rhizom und Rhizomdrogen, Knolle und Knollendrogen, Zwiebel und Zwiebel-drogen. Die übrigen Drogengruppen sollen in einem abschließenden III. Teil der Pharmakognosie zusammengefaßt werden. Der vorliegende Band, der mit einem Sachverzeichnis abschließt, wird seinen Zweck, dem angehenden Apotheker eine Anleitung für sein Studium zu geben, sicherlich erfüllen.

R. Fresenius.

¹⁾ Compt. rend. Séances Soc. Biol. 129, 1075 (1939); durch Chem. Zentrbl. 110, II, 2942 (1939). — ²⁾ Skand. Arch. Physiol. 81, 300 (1939); durch Chem. Zentrbl. 112, I, 793 (1941). — ³⁾ Arch. int. Pharmacodynam. Therap. 59, 195 (1938); durch Chem. Zentrbl. 110, I, 4076 (1939). — ⁴⁾ Vgl. diese Ztschrft. 119, 461 (1940).

Mikrochemische Untersuchung von Arzneimitteln. Bezüglich der mikrochemischen Prüfung von Strophantussamen werden von R. Girard¹⁾ Beobachtungen mitgeteilt, die eine Verbesserung der im „Codex 1937“ enthaltenen Vorschrift zur Unterscheidung der Strophantusarten nötig erscheinen lassen. Bekanntlich geben *Strophantus hispidus* DC., *S. Kombe Olivier*, *S. minor Pax*, *S. sarmentosus* u. a. mit konz. Schwefelsäure eine Grünfärbung, während *S. gratus Franchet*, *S. asper Olivier*, *S. Courmontii Sacleux*, *S. Emini Aschers* usw. unter den gleichen Bedingungen Rotfärbung zeigen. Bei dieser pharmakologisch wichtigen Mikroreaktion färbt sich laut Codex, S. 986 nach Befechten eines Transversalschnittes mit 1 Tropfen offizineller Schwefelsäure vornehmlich der Keim dunkelblaugrün und später rot, während bei Vorliegen von *S. gratus* keine Grünfärbung zu beobachten ist. Obige Beschreibung ist nun nach Ansicht des Verfassers nicht einwandfrei, wogegen die Vorschrift von A. Goris²⁾ nach seiner eigenen Erfahrung keinen Irrtum zuläßt. Bei dieser Ausführung wird ein Schnitt von *S. hispidus* DC. oder *S. Kombe Olivier* in die als Reagens dienende Schwefelsäure eingelegt und färbt sich dabei rasch in der ganzen Dicke des Albumens intensiv grün. Später, etwa nach 1 Min., und blasser erscheint die Färbung am Keim, wobei das Keimblättchen zunächst grün gesäumt erscheint. Je nach der Frische und der Dicke des Schnittes und der Konzentration der Schwefelsäure wird das Präparat anschließend einheitlich blaugrün und endlich dunkelbraun, ohne daß gegen Ende der Reaktion eine rote Tönung bemerkbar wird. Unter den gleichen Bedingungen zeigt *S. gratus Franchet* rasch Rosafärbung, die über Violett schließlich in Dunkelbraun übergeht (Ouabain-Reaktion).

Demnach wäre festzulegen, daß sich nicht vornehmlich der Keim, wie der Codex anführt, sondern das Albumen färbt, wogegen die Färbung des Keimblättchens zögernd und schwächer auftritt. Da ferner keine rote Tönung bei *S. hispidus* DC. und *S. Kombe Olivier* sichtbar wird, könnte eine derartige Angabe eine Verwechslung mit *S. gratus Franchet* zur Folge haben.

Über einen mikro-krystalloskopischen Nachweis von Brom in Chloroformlösungen berichtet G. Denigès³⁾. Da man Brom bekanntlich mit Chloroform aus wäßrigen Lösungen quantitativ ausschütteln und so geringste Mengen davon in einem kleinen Volumen konzentrieren kann, aber die dabei auftretende gelbe bis rote Färbung des organischen Lösungsmittels zu dessen Identifizierung nicht genügt, so wird dazu die vom Verfasser in einer anderen Veröffentlichung⁴⁾ besprochene, sehr leicht erfolgende Bildung einer Dibromanthracenverbindung herangezogen, die in langen gelben Nadeln kristallisiert. Zur Durchführung des Nachweises schüttelt man in einem Probegläschen oder einem Kölbchen 10 oder 20 ccm (bei sehr geringem Gehalt mehr) der Brom enthaltenden Probe mit

1) Bull. Trav. Soc. pharm. Bordeaux 77, 23 (1939). — 2) Localisation et rôle des alcaloïdes et des glucosides chez les végétaux, 2. Aufl., S. 314 (1914). — 3) Bull. Trav. Soc. pharm. Bordeaux 77, 10 (1939). — 4) Bull. Trav. Soc. pharm. Bordeaux 77, 5 (1939).

1 *ccm* Chloroform, läßt dann in einem geeigneten Gefäß absitzen und führt nach völliger Trennung der Schichten die Chloroformlösung mittels eines ausgezogenen Glasröhrchens in ein kleines konisches Kölbchen über, wobei peinlich darauf zu achten ist, daß nichts von der wäßrigen Schicht hinzugelangt. Nun wird dazu ebenfalls mittels einer Capillare etwas verdünnte Anthracenlösung (2 Tropfen einer Lösung von 0,1 *g* Anthracen in 10 *ccm* Chloroform, die frisch bereitet, oder vor Licht geschützt aufbewahrt werden muß; in farblosen Glasgefäßen zersetzt sie sich rasch unter Gelbfärbung und ist dann unbrauchbar) gebracht oder besser und sicherer $\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{2}$ *mg* gepulvertes Anthracen eingetragen. Bei deutlicher Färbung der Lösung erhält man nach Entnahme von 1—2 Tropfen und Verdunsten der Lösung auf einem Objektträger die charakteristischen verfilzten gelben Krystallnadeln, die bei 130—200facher Vergrößerung des trockenen Präparates deutlich erkennbar sind. Ist der Bromgehalt gering, wie man an der Farbe der Lösung erkennt, so konzentriert man die Chloroformlösung nach Zugabe der beschriebenen Anthracenmenge bis auf einige Tropfen und verfährt weiter wie oben. Setzt man übrigens 1 Tropfen der Anthracen-Chloroformlösung am abgerundeten Ende eines Glasstabes Bromdämpfen aus, so ergibt sich beim Verdunsten der gelbe Krystallrückstand, der nach Abstreifen des noch flüssigen Anteils auf einen Objektträger oder durch Einbringen der trockenen Kryställchen in einen auf dem Objektträger befindlichen Wassertropfen im Mikroskop sicher erkannt wird. Chlor gibt mit dem Reagens unter den gleichen Bedingungen das entsprechende Chlorderivat, dessen weiße Kryställchen sich deutlich von den größeren gelben Nadeln unterscheiden.

Eine Mikromethode zur elektrophotometrischen Morphinbestimmung wird von R. Cahen und H. Feuer¹⁾ beschrieben. Da keine der bisher bekannten Morphinbestimmungsmethoden zum Nachweis dieses Alkaloids in Geweben genügt, wurde die Apomorphinreaktion von G. Denigès²⁾ zu einer elektrophotometrischen Mikromethode ausgearbeitet. Zu diesem Zweck mußten zunächst unter Vergleich mit einer Apomorphinlösung bekannten Gehaltes die Bedingungen bezüglich Schwefelsäuremenge, Temperatur und Erhitzungsdauer gesucht werden, unter denen Morphin quantitativ in Apomorphin übergeführt werden kann, was ja erst höchste Empfindlichkeit der Reaktion gewährleistet. Schließlich wurde folgender Arbeitsgang festgelegt: Die Morphinlösung wird eingedampft, der Rückstand nach dem Erkalten mit 15 Tropfen reiner Schwefelsäure versetzt und 2 Min. auf kochendem Wasserbad erhitzt. Nach dem Abkühlen fügt man 5 *ccm* gesättigte Natriumacetatlösung zu, versetzt mit 2 Tropfen 4%iger QuecksilberII-chloridlösung und erhitzt zum Sieden. Die abgekühlte smaragdgrüne Lösung wird dann auf 10 *ccm* aufgefüllt und photometriert. Die mit Hilfe der Ergebnisse aufgestellten Kurven (Galvanometerausschläge als Funktion der Alkaloidmenge) zeigen linearen Verlauf und steileren Anstieg bei Verwendung roter oder neutraler Filter als mit grünem Filter. Bei Benutzung roter Filter kann man 0,02—0,16 *mg* und mit neutralem oder grünem

¹⁾ Compt. rend. 208, 1907 (1939). — ²⁾ Compt. rend. 151, 1062 (1910).

Filter bis 0,2 mg bestimmen, während 0,01 mg des Alkaloids eben noch nachweisbar ist. Die Genauigkeit hängt vom verwendeten Filter ab und ist mit grünem Filter geringer (maximaler Fehler für 0,02 mg 10%, für 0,2 mg 5% gegenüber 5% für 0,02 mg bzw. 1% für 0,16 mg bei neutralem Filter); ferner sinkt sie, wenn die Umwandlung im Trockenschrank erfolgt. Die Farblosungen halten sich auch im Licht 24—36 Std. vollkommen unverändert und blassen erst nach dieser Zeit um 5—10% ab.

Über einige mikrochemische Unterscheidungsreaktionen für Cocain, Novocain und Stovain wird von A. Martini und J. C. B. Graf¹⁾ berichtet. Die kritische Durchsicht der teilweise auch referierten einschlägigen Literatur über diese Lokalanaesthetica zeigte, daß die bisher vorgeschlagenen Krystallisationsdifferenzierungen kaum so spezifisch und empfindlich sind, daß Kontrollversuche überflüssig wären. Um nun vorerst die widersprechenden Ergebnisse verschiedener Autoren bezüglich der Reaktionen mit Pikrinsäure zu klären, wurde eine Cocainchlorhydratlösung der Verdünnung 1:1000 geprüft, und zwar durch rasches Vermischen je eines Tröpfchens der Probe und der wäßrig-alkoholischen Reagenslösung. Die entstehende gelbe Trübung erwies sich im Mikroskop als eine Menge in Form von farblosen Rosetten angeordneter Krystalle, deren Zahl und Größe allmählich zunahm. Auch Cocainlösungen der Verdünnung 1:2000 bzw. 1:4000 zeigten die Rosetten, außerdem aber der Pikrinsäure zukommende Krystalle in Dreieckform (gerad- und gemischtlinig). Eine Novocainlösung der Verdünnung 1:1000 lieferte unter den gleichen Bedingungen eine große Menge auch zu Gruppen vereinigter dreieckiger gemischtliniger Krystalle. Verdünntere Lösungen (1:2000 und 1:4000) ergaben die gleichen Krystallformen. Wurde die Reaktion mit Stovainlösung wiederholt, so zeigten sich bis zu einer Verdünnung von 1:4000 farblose, den Cocainkrystallen sehr ähnliche Rosetten. Daher ist also eine Unterscheidung der drei Alkaloide mit Pikrinsäure unsicher, und es wurden nun diesbezügliche Versuche mit einem von A. Martini²⁾ schon früher für Cocain vorgeschlagenen Reagens in Angriff genommen, das durch Eingießen von Kaliumjodidlösung in eine Lösung von Bleinitrat bis zum Verschwinden des zuerst ausgefallenen Bleijodids bereitet wird. Cocainchlorhydrat gibt damit bei einer Empfindlichkeit von 1:10000 charakteristische Krystalle, nämlich zweieinig zugespitzte, mit viereckigen Täfelchen durchkreuzte Stäbe. Wird zu einem Mikrotropfen einer Stovainchlorhydratlösung der Verdünnung 1:1000 ebensoviel von dem genannten Reagens gebracht, so erscheinen nach leichtem Durchrühren der Mischung farblose längliche Krystalle, die im allgemeinen als linsenförmig bezeichnet werden können und bis zu einer Verdünnung des Alkaloids von 1:10000 auftreten. Mit einer Novocainlösung der Verdünnung 1:1000 entstehen deutlich davon unterscheidbare, oft in Büscheln gelagerte Krystallformen. Diese Reaktion besitzt ebenfalls eine Empfindlichkeit bis 1:10000.

¹⁾ Mikrochemie 26, 233 (1939). — ²⁾ Mikrochemie 12, 111 (1933); vgl. diese Ztschrft. 98, 156 (1934).

Ferner gibt eine Cocainchlorhydratlösung, von der man wieder einen Mikrotropfen auf einen Objektträger bringt, bei Zugabe von ganz wenig 10%iger Kaliumjodidlösung und ebensoviel 20%iger RhodiumIII-chloridlösung einen orangegelben Niederschlag, der unter dem Mikroskop lachsfarbige typische Krystalle (kurze Stäbchen) erkennen läßt (Empfindlichkeit bis 1:10000). Eine Novocainlösung der Verdünnung 1:1000 erzeugt unter denselben Bedingungen einen amorphen Niederschlag und eine Stovainchlorhydratlösung gleicher Konzentration wieder charakteristische Krystalle derselben Farbe, und zwar unregelmäßige Gebilde mit verschiedenen Verzweigungen (Empfindlichkeit 1:10000).

Zieht man nun noch die Novocainreaktion von M. Wagenaar¹⁾ mit einer Empfindlichkeit von 1:3000 (ein Bromwasserzusatz erzeugt einen amorphen Niederschlag, der sich in Bündel nadelförmiger langer Krystalle mit rechtwinkliger Auslöschung umformt, die sich jedoch beim Auflegen des Deckgläschens meist trennen) heran, so kann man durch geeignete Kombination der hier beschriebenen Reaktionen die drei Alkaloide sehr wohl unterscheiden, wie aus den von den Verfassern wiedergegebenen Krystallbildern und einer Übersichtstabelle hervorgeht.

Ein Beitrag zur Mikrochemie des Yohimbins wurde von A. Martini²⁾ veröffentlicht. Nach eingehender Erörterung der zur Sache vorliegenden und teilweise noch recht unbefriedigenden Literatur beschreibt der Verfasser die Ergebnisse eigener Versuche, durch die sowohl eine [auch von L. Rosenthaler³⁾ nachgeprüfte] mikrokryсталloskopische Reaktion von F. Amelink⁴⁾ als auch die Reaktion des Chlorhydrats mit Kaliumcyanid nach C. H. Stephenson und C. E. Parker⁵⁾ bestätigt werden konnte. Letztere Reaktion ergab mit der Technik der Autoren unter Verwendung einer Yohimbinlösung der Verdünnung 1:200 einen amorphen Niederschlag, wonach sich sehr langsam verschiedene farblose Krystalle bildeten. Wurde hingegen einer Yohimbinchlorhydratlösung der Verdünnung 1:1000 auf einem Objektträger ein Partikelchen Kaliumcyanid p. a. zugefügt und der Objektträger sodann über einer Alkoholflamme erwärmt, so zeigte sich nach wenigen Minuten eine Trübung der Flüssigkeit, und im Mikroskop erkannte man nun federbuschartig gebündelte lange Prismen. Diese Modifikation erbringt eine Empfindlichkeit bis zu 2 γ (Grenzkonzentration 1:5000), so daß die Reaktion in der beschriebenen Form als empfindlichste und spezifischste bezeichnet werden kann. Die weitere Prüfung einer Yohimbinlösung der Verdünnung 1:1000 mit anderen Reagenzien unter Verwendung der gleichen Technik ergab folgende Resultate:

Mit Borax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$) bilden sich lange, in fächerförmigen Bündeln angeordnete Krystalle, wobei eine Empfindlichkeit bis zu 2 γ (Grenzkonzentration 1:5000) erreicht wird. Der in etwas anderer Form, und zwar mit je einem Tröpfchen Yohimbinlösung und 20%iger Borax-

¹⁾ Mikrochemie 12, 143 (1933); vgl. diese Ztschrft. 98, 156 (1934). —

— ²⁾ Mikrochemie 26, 227 (1939). — ³⁾ Toxikologische Mikroanalyse (1935).

— ⁴⁾ Schema zur mikrochemischen Identifikation von Alkaloiden (1934). —

⁵⁾ C. H. Stephenson, Some microchemical tests for alcaloids (1922).

lösung ausgeführte Versuch ergibt beim Erwärmen eine weiße Trübung bzw. nach Abkühlen einen pulvrigen Niederschlag, der im Mikroskop rechteckige und farblose, einzeln und mitunter gekreuzt oder sternförmig angeordnete Prismen erkennen läßt und im Polarisationsmikroskop ausgesprochene Doppelbrechung und schräge Auslöschung, also Zugehörigkeit zum triklinen System, zeigt. Empfindlichkeit und Grenzkonzentration sind wie vorher beschrieben. Natriumselenit (Na_2SeO_3) gibt prismatische, garben-, stern- oder federbüschelförmige Krystallbilder bei einer Empfindlichkeit bis zu 2γ (Grenzkonzentration 1:5000). Hier erzeugt 20%ige Reagenslösung statt festen Natriumselenits rechteckige und farblose, ebenfalls einzeln, kreuz- oder sternförmig auftretende Prismen, aber etwas kleinere Krystalle als bei der Reaktion mit Borax. Empfindlichkeit und optische Eigenschaften sind jedoch dieselben. Natriumtellurit (Na_2TeO_3) in fester Form und als 20%ige Lösung ergibt analoge Erscheinungen. Die Prüfung mit Kaliumoxalat ($\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) zeigt beim Erwärmen einer Mischung von je einem Tröpfchen Probe- und Reagenslösung an der festen ringförmigen Verdunstungskruste farblose zarte Prismen in Garben sowie kleine rechteckige Tafeln in Sternform. Die Empfindlichkeit beträgt bis zu 3γ (Grenzkonzentration 1:3000).

Ferner wurden Versuche ausgeführt, um die Verwertbarkeit der Reaktionen umgekehrt zur Identifizierung der in den Reagenzien enthaltenen Anionen zu prüfen. Eine Natriumselenitlösung der Verdünnung 1:1000 zeigte bei Zusatz festen Yohimbinchlorhydrats nach Erwärmen und Abkühlen einen pulvrigen Niederschlag von prismatischen Krystallen in Garben-, Stern- und Federbüschelform bei einer Empfindlichkeit bis zu 2γ (Grenzkonzentration 1:5000). Das Selenit-Anion in den Krystallen wurde durch Zusatz von einem Tröpfchen 10%iger Nickelnitratlösung und darauf von ebensoviel 20%iger Caesiumchloridlösung und nachfolgende Beobachtung im Mikroskop identifiziert, wobei unter Bildung farbloser Oktaeder die Prismen allmählich verschwanden (Bildung von Nickel-Caesium-Selenit als topochemische Reaktion). Lösungen von Borax und Kaliumoxalat (beide in der Verdünnung 1:1000) sowie Natriumtellurit und Kaliumcyanid zeigten bei gleicher Technik den zur Identifizierung des Yohimbins beschriebenen Krystallbildungen ähnliche Formen und auch die Empfindlichkeiten und Grenzkonzentrationen waren entsprechend. Daher kann Yohimbin auch als Reagens zur mikrokrytallo-skopischen Prüfung auf die Anionen $\text{B}_4\text{O}_7''$, SeO_3'' , TeO_3'' und $\text{C}_2\text{O}_4''$ dienen.

Edith Kroupa.